

**Kryochrome Moleküle:
Synthese und acido-basisches Verhalten von
Hydroxy-triarylcarbeniumfarbsalzen**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
ALBERT EGGER
aus

Tablat (SG)

1974

Freiburg 1976
Dissertationsdruck J. Krause

**Kryochrome Moleküle:
Synthese und acido-basisches Verhalten von
Hydroxy-triarylcarbeniumfarbsalzen**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
ALBERT EGGER
aus
Tablat (SG)

Freiburg 1976
Dissertationsdruck J. Krause

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

..H. Balli.....

..C.A. Grob.....



Basel, den 12. November 1974

E. Kellenberger
.....

Dekan

Diese Arbeit wurde am Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Balli in der Zeit von September 1970 bis März 1974 ausgeführt.

Meinem Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Balli,

möchte ich für die Themenstellung, für wertvolle Anregungen und Diskussionen sowie für seine stete Hilfsbereitschaft recht herzlich danken.

Den Basler Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG danke ich für die Gewährung eines Stipendiums vor und nach meiner Assistentenzeit.

Herrn Dr. B. Hellrung möchte ich besonders danken für seine Hilfe bei messtechnischen Problemen sowie bei der Ausarbeitung der mathematischen Grundlagen.

Herrn H. Ritter danke ich für die Umsetzung der mathematischen Probleme in Computerprogramme.

Für die Aufnahme der UV-VIS-Spektren bei Raumtemperatur danke ich Herrn W. Kirsch.

Abschliessend danke ich dem ganzen Arbeitskreis für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Meinen Eltern und meiner lieben Frau
in Dankbarkeit

. Theoretischer Teil

1.0. Anmerkungen	1
1.1. Einleitung und Problemstellung	
1.2. Synthese der Triarylcarbeniumfarbstoffe	7
1.2.1. Nomenklatur und Formelübersicht	9
1.2.2. Geplanter Syntheseweg	10
1.2.3. 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho- [1,8-bc]-furan 11	11
1.2.4. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-xanthylium-perchlorat 13	12
1.2.5. 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho- [1,8-bc]-furan-2,9'-xanthen] 15 und 3,6-Bis- (dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xan- thylium-perchlorat 14	13
1.2.6. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 17, 3,6-Bis(di- methylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10- methylacridinium-perchlorat 18 und 3,6-Bis- (dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-acri- dinium-perchlorat 19	15
1.2.7. 2,2-Bis(dimethylaminophenyl)-2H-naphtho- [1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatrium- salz 12, 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xan- thylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure- dinatriumsalz 16, 6-Mercapto-2H-naphtho- [1,8-bc]furan-2-on 20 und 2-Oxo-2H-naphtho- [1,8-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid 21	17
1.3. Spektroskopische Untersuchungen	19
1.3.1. Protonenresonanzspektren	19

1.3.1.1. 60 MHz- ¹ H-NMR-Spektren von 21 , 13 - 15	22
1.3.1.2. 100 MHz- ¹ H-NMR-Spektren von 12 + 16 60 MHz- ¹ H-NMR-Spektrum von 11	23
1.3.1.3. 60 MHz- ¹ H-NMR-Spektren von 17 - 19 und 30	27
1.3.2. UV-VIS-Absorptionsspektren	30
1.3.2.1. Anmerkungen	30
1.3.2.2. Ergebnisse	30
1.3.2.3. Diskussion	34
1.4. Ermittlung der protolytischen Gleichgewichtskon- stanten der Pyran- und Furan-Systeme in 64-proz. Methanol/Wassergemischen	36
1.4.1. Anwendung thermodynamischer Beziehungen auf die vorliegenden Systeme	36
1.4.2. Kryochromie-Effekte in einfachen und gekop- pelten Farbstoffgleichgewichten	44
1.4.3. Methodik	47
1.4.4. pK*-Werte der Dibenzo[bd]pyrane 5	50
1.4.4.1. pK*-Werte von 3',6'-Bis(dimethyl- amino)-spiro[6H-dibenzo[bd]pyran- 6,9'-xanthen(thioxanthen)] 5 (X = O, S)	51
1.4.4.2. pK*-Werte von 3,6-Bis(dimethylamino)- 9-(2'-hydroxy-2-biphenyl)-10-methyl- acridinium-perchlorat 5BH ⁺ (X = NCH ₃)	55
1.4.5. pK*-Werte der 2H-Naphtho[1,8-bc]furan- Systeme 7	58
1.4.5.1. pK*-Werte von 3',6'-Bis(dimethyl- amino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]furan- 2,9'-xanthen] 15 und 8-[3,6-Bis(di- methylamino)-9-xanthyl]-1-oxido- naphthalin-2,6-disulfonsäure-dina- triumsals 16	58

1.4.5.2.	pK*-Werte von 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan 11 und 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12	63
1.5.	Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten in Wasser	71
1.5.1.	pK-Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16	72
1.5.2.	Assoziationsgleichgewichte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16	73
1.6.	Diskussion der thermodynamischen Daten aus den Kapiteln 1.4. und 1.5.	77
1.6.1.	Zusammenstellung der thermodynamischen Daten in 64 % Methanol / 36 % Wasser	77
1.6.2.	Zusammenstellung der thermodynamischen Daten in Wasser	79
1.6.3.	Vergleich der Dibenzo[bd]pyran 5 (X = O, S, NCH ₃) - und 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-Systeme 7 (X = O) = 15	79
1.6.4.	Vergleich der Xanthen- und Diphenylmethan-Systeme 15 und 11	83
1.6.5.	Vergleich der unsulfonylierten und sulfonylierten Xanthensysteme 15 und 16	85
1.6.6.	Vergleich der unsulfonylierten und sulfonylierten Diphenylmethansysteme 11 und 12	86
1.6.7.	Vergleich der sulfonylierten Systeme 12 und 16 in 64-proz. wässrigem Methanol und Wasser	86
1.6.8.	Schlussfolgerungen	87
1.7.	Zusammenfassung	89

2. Experimenteller Teil	92
2.0. Anmerkungen	92
2.1. Synthesen	93
2.1.1. 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho- [1,8-bc]furan 11	93
2.1.2. 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho- [1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatrium- salz 12	93
2.1.3. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1- naphthyl)-xanthylum-perchlorat 13	94
2.1.4. 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho- [1,8-bc]furan-2,9'-xanthen] 15	95
2.1.5. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1- naphthyl)-xanthylum-perchlorat 14	95
2.1.6. 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]- 1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure- dinatriumsalz 16	96
2.1.7. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1- naphthyl)-acridinium-perchlorat 17	97
2.1.8. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1- naphthyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat 18	97
2.1.9. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1- naphthyl)-acridinium-perchlorat 19	98
2.1.10. 2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6-sulfonsäure- chlorid 21	99
2.1.11. 6-Mercapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on 20	99
2.2. Messungen	100
2.2.1. UV-VIS-Spektren bei 25°C	100
2.2.2. Bestimmung der pK-Werte in 64-proz. wässeri- gem Methanol	100

2.2.3. Bestimmung der pK-Werte in Wasser	105
2.2.4. Bestimmung der Dissoziations- und Tautomerie-Konstanten in Wasser	106
3. Literaturverzeichnis	107
4. Formelübersicht der spektroskopisch untersuchten Verbindungen	112

1. THEORETISCHER TEIL

1.0. Anmerkungen

Arabische Zahlen im Text bezeichnen Formeln und Verbindungen. Arabische Zahlen in runden Klammern verweisen auf Gleichungen und Reaktionsschemata. Arabische Zahlen in eckigen Klammern bezeichnen Literaturzitate.

Die Literatur wurde berücksichtigt, soweit sie in BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie einschliesslich des 1. und 2. Ergänzungswerkes und in den Chemical Abstracts sowie dem Chemischen Informationsdienst bis März 1974 referiert war.

Aus Gründen der Uebersichtlichkeit wird K ohne Index angegeben, bezieht sich aber auf die Säuredissoziationskonstante K_S . Andere Konstanten erhalten immer Indices, z.B. Tautomeriekonstanten K_T . Alle Grössen, die einen Stern tragen, z.B. pK_1^* , beziehen sich auf das als Medium verwendete 64-proz. Methanol/Wasser-Gemisch. Alle Konstanten die mit einem hochgesetzten Strich versehen sind, z.B. $pK_3' = pK_3 - pK_T$, stehen für zusammengesetzte Konstanten.

Nach dem allgemeinen Protolysenschema (10) werden für die verschiedenen Formen desselben Moleküls die Nummern noch durch die Buchstaben A, B, BH^+ ergänzt, z.B. 15B für die Betainform von 15.

Das Lösungsmittelgemisch aus 64% Methanol und 36% Wasser wird häufig als M/W abgekürzt.

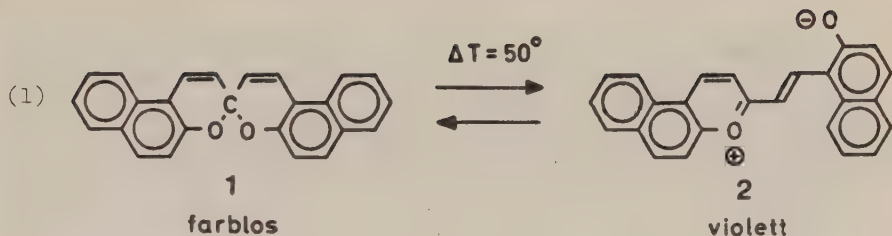
1.1. Einleitung und Problemstellung

Chromotrope Moleküle ändern ihr UV-VIS-Spektrum reversibel bei Veränderung äusserer Parameter (z.B. Temperatur, Druck, Lösungsmittel, elektrochem. Potential, H^+ -Ionenkonzentration, elektromagnetische Strahlung). Die Chromotropie wird dabei durch die Parametereinwirkung auf das π -Elektronensystem der Moleküle hervorgerufen, d.h. das chromophore System wird dadurch reversibel verändert.

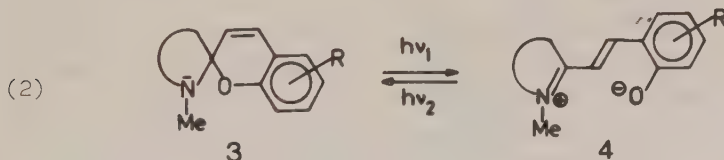
Schon 1899 beschrieb MARKWALD [1] die reversible Farbänderung von Molekülen unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung als Phototropie. HIRSHBERG [2], der sich fünfzig Jahre später intensiv mit diesem Phänomen befasste, führte 1950 den heute allgemein gültigen Ausdruck Photochromie ein.

Eine weitere chromotrope Eigenschaft, die häufig an dem gleichen System wie die Photochromie beobachtet wird, ist die Thermochromie. Hierbei handelt es sich um eine reversible Farbvertiefung der Verbindung bei Temperaturerhöhung [3]. Dieses temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen zwei Molekülformen wurde zuerst am Dehydrodianthron untersucht [4].

Seit gleichzeitig DICKINSON [5], DILTHEY und WIZINGER [6] und LOEWENBEIN [7] beim Erwärmen der farblosen Lösung von Di- β -naphthospiran 1 (1) eine violette Färbung entdeckten, gehören die Spiropyrane zu den interessantesten thermochromen und photochromen Substanzklassen, da die für solche Systeme charakteristischen reversiblen Änderungen ihrer UV-VIS-Spektren hier besonders ausgeprägt sind. Gemeinsames Strukturmerkmal dieser Substanzklasse, die besonders von HIRSHBERG und FISCHER [8,9] untersucht worden ist, sind zwei Heteroatome in den Ringen, von denen das eine Sauerstoff, das andere Sauerstoff oder Stickstoff ist.

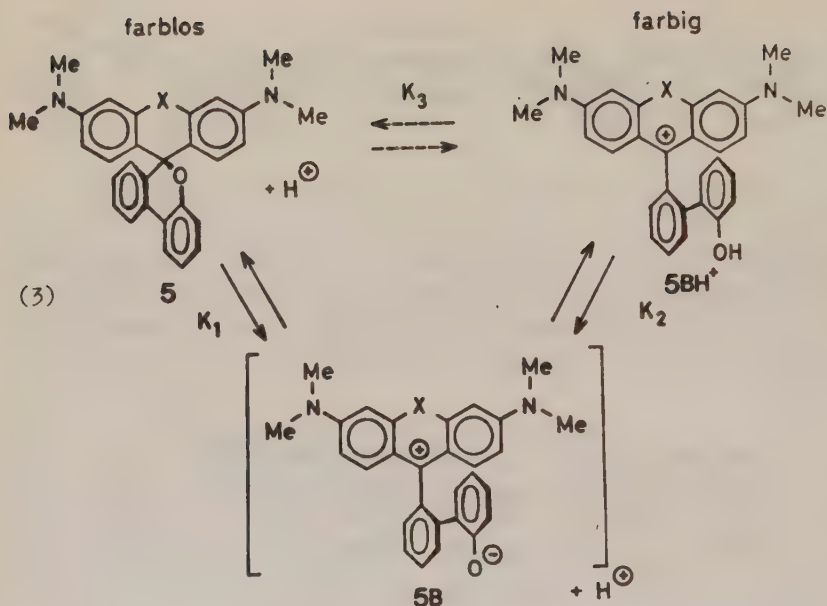


Bestrahlung der farblosen Spiropyran 3 durch UV-Licht bewirkt eine reversible Spaltung der C-O-Bindung im Pyranring und anschließende cis-trans-Isomerisierung zu den farbigen Merocyaninen 4 [10] (2):



Die Rückreaktion der farbigen Form 4 unter Ringschluss zum farblosen Spiropyran 3 erfolgt entweder durch Erwärmen oder ebenfalls photochemisch, wenn ein Heteroatom Stickstoff ist [11].

BALLI und KRUEGER [12][13] untersuchten einige Vertreter der Spirodibenzo[bd]pyrane 5. Dabei konnten sie keine Photochromie feststellen; dafür zeigten diese Systeme eine selten beobachtete Temperaturabhängigkeit der UV-VIS-Spektren. Kühlt man eine gepufferte alkoholische Lösung von 5 ab, beginnt sich die vorher farblose Lösung mit sinkender Temperatur immer intensiver blaurot zu färben. Erwärmung führt zur farblosen Form 5 zurück. Diese reversible Umwandlung der farblosen in die farbige Form einer Verbindung durch Temperaturerniedrigung wurde als Kryochromie definiert [13][14].



Publikationen, die sich mit dieser zur Thermochemie inversen Erscheinung beschäftigen, sind selten. Als negative Thermochemie bezeichneten HAUSSER und BIRKHOFFER [15] das reversible Auftreten einer langwelligen Absorptionsbande beim Abkühlen der Lösung eines N-Aethylphenaziniumradikal-Salzes. Bei späteren Untersuchungen stellte HAUSSER [15] fest, dass die bei tiefen Temperaturen gebildete Bande bei 800 nm das LAMBERT-BEER'sche Gesetz nicht erfüllt. In Analogie zu den "charge-transfer"-Spektren von Dimeren [15] deutete er diese langwellige Bande als Absorptionseinheit zweier Phenazyle. Ursache des beobachteten Phänomens ist das temperaturabhängige Gleichgewicht zwischen dem energieärmeren, diamagnetischen, dimeren Zustand und dem bei Zimmertemperatur vorliegenden energiereicheren, monomeren Radikalzustand.

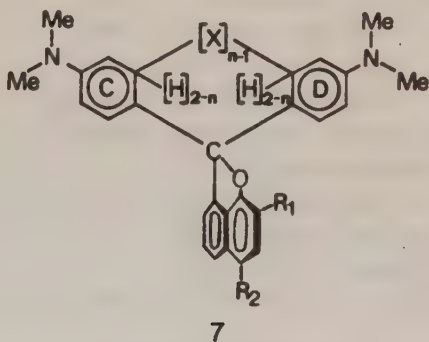
Eine ähnliche Erscheinung beobachteten SCHOENBERG und SINGER [16] bei der Verschiebung eines Säure-Basen-Gleichgewichtes mit sinkender Temperatur. Das farblose Monoanion des o-Hydroxy- ω -phenyl- ω -fluorenyliden-propiofenon wandelt sich dabei mit abnehmender Temperatur in Toluol/Piperidin in das rotviolette Dianion um.

DIMROTH [17] untersuchte das thermochrome Verhalten von Pyridinium-N-phenol-betainen. Die dabei gefundene Verschiebung der Absorptionsmaxima mit steigender Temperatur nach längeren Wellen nannte er positive Thermochromie. Hier handelt es sich jedoch nicht um Gleichgewichte verschiedener Molekülformen, sondern um eine - vorwiegend durch Orientierungspolarisation mit den Lösungsmitteldipolen bedingte - Änderung der Energie des Grund- und Anregungszustandes. Danach sollten Farbstoffe mit vorwiegend unpolarem Grundzustand durch Temperaturerhöhung eine Verschiebung der Absorptionsmaxima ins Kurzwellige aufweisen, also eine negative Thermochromie zeigen. Er fand jedoch keine messbaren Effekte bei seinen unpolaren Farbstoffen.

LIPPERT [18] stellte am 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben sowohl eine starke Zunahme als auch eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums bei abnehmender Temperatur fest. Bei der negativen Thermochromie der von LIPPERT untersuchten Stilbenfarbstoffe handelt es sich ebenfalls nicht um die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes sondern um die temperaturabhängige unterschiedliche Beeinflussung des Grund- und Anregungszustandes durch das Lösungsmittel.

Als inverse Thermochromie beschreibt CHAUDE [19] die Verschiebung des Gleichgewichtes farbig $\rightleftharpoons$ farblos bei thermochromen Spiranen zugunsten der geschlossenen farblosen Form durch Erhöhung der Temperatur. Eine Lösung von 1'-Methyl-6-bromo-spiro-[(2H)-1-benzopyran-2,2'-benzthiazolin] in t-Butylalkohol und Cyclohexanon 1:1 zeigt eine deutliche Abnahme der Extinktion bei Erwärmung von 20° auf 80°C.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Untersuchung von potentiell chromotropen, besonders von kryochromen Verbindungen. Ausgehend von der Verbindung 5 wurde das chromophore System beibehalten. Vom weniger gespannten 6-Ring des Dibenzo[bd]pyrans wurde zum gespannten 5-Ring des Naphtho[1,8-bc]furans gewechselt. Gegenstand der folgenden Untersuchungen sind demnach Furane der Formel 7.



X steht für Sauerstoff, Schwefel oder N-Methyl, n kann 1 oder 2 bedeuten, R_1 und R_2 stehen entweder für Wasserstoff oder Sulfonsäuregruppen. Für $n=1$ fällt X weg, die Ringe C und D sind nicht mehr durch ein Heteroatom miteinander verknüpft und das ganze System kann als Naphthalingeründerivat [20] betrachtet werden. Die Sulfonsäuregruppen R_1 und R_2 sollten die Furane wasserlöslich machen und durch Messungen in Wasser eine exakte thermodynamische Deutung des erwarteten Kryochromieeffektes ermöglichen.

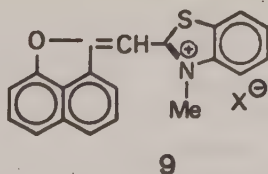
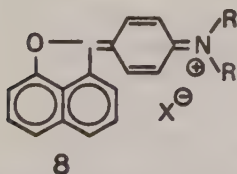
Die von KRUEGER [13] angewandte Methode der Tieftemperatur-spektroskopie erlaubte keine pH-Messung. Deshalb werden die pH-abhängigen Gleichgewichtssysteme (3) gemeinsam mit den erwarteten Gleichgewichten der Furane 7 bei Temperaturen um 25°C in einem Temperaturintervall von 30°C auf ihr acido-basisches Verhalten hin untersucht. Bei verschiedenen Temperaturen

werden die pK-Werte mit der spektroskopischen Puffer-Methode [72] bestimmt und daraus die Umwandlungsenthalpien ermittelt.

1.2. Synthese der Triarylcarbeniumfarbstoffe

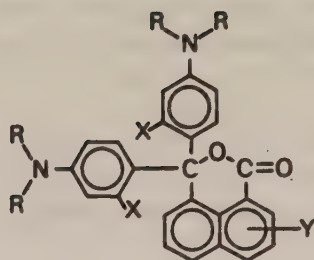
Allgemeines Herstellungsverfahren für diese Farbstoffe ist die Umsetzung eines elektrophilen Kohlenstoff-Reaktionszentrums mit nukleophilen aromatischen Verbindungen. Die charakteristischen Reaktionen der Triarylcarbeniumfarbstoffe beruhen ebenfalls hauptsächlich auf der Elektrophilie des zentralen Kohlenstoffatoms, z.B. die reversible Bildung von farblosen Carbinolbasen und Lactonen.

Furane der Struktur 7 sind bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Ausgehend von 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-2-on (und -2-thion) sind in neuerer Zeit kationische Farbstoffe 8 und 9 zum Färben von Polyacrylnitrilfasern entwickelt worden [21][22][23].



Dabei wurde die elektrophile Carbonyl- bzw. Thionylfunktion mit verschiedenen aromatischen Basen kondensiert.

In der neuesten Patentliteratur erscheinen immer häufiger Triarylcarbeniumfarbstoffe 10 (Lactonform) mit dem Anhydrid der 1,8-Naphthalin-dicarbonsäure als Grundkörper [24].



10

Hergestellt werden sie ebenfalls durch Kondensation des Anhydrids mit verschiedenen substituierten Anilinen. Es handelt sich dabei meistens um Substanzen für neue Kopierverfahren.

Die Verbindungen der Formel 5 konnten nicht durch Kondensation von 3,4-Benzocumarin mit den entsprechenden m-substituierten Anilinen hergestellt werden. KRUEGER [13] stellte seine Systeme analog GILMANN und JONES [25] durch metallorganische Synthese her.

Technisch werden Triarylcarbeniumfarbstoffe vorwiegend durch Kondensation von m-Dialkylaminophenol oder m-Dialkylaminoanilin mit Benzaldehyd dargestellt. Dabei kann jedoch nicht mit isomerenfreien Verbindungen gerechnet werden [26]. Dagegen führen metallorganische Synthesen zu einheitlichen Farbstoffen.

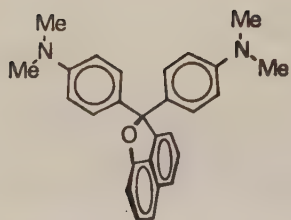
Für die Synthese des 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho-[1,8-bc]furan 11 erwies sich der im Reaktionsschema (5) aufgezeigte Weg als geeignet. Alle anderen Furane 7 mit $n = 2$ und $X = O, S, NCH_3$ sollten nach Schema (4) hergestellt werden. Da es jedoch nicht gelang, den Methyläther 13 zu spalten, mussten andere Synthesewege gewählt werden.

1.2.1. Nomenklatur und Formelübersicht

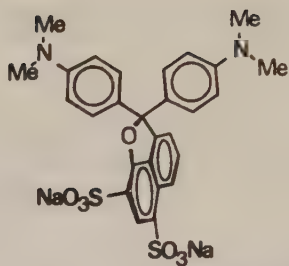
Die Nomenklatur der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen folgt den IUPAC Regeln [27] und den Chemical Abstracts. Die Numerierung der Ringe ist dem Ringindex [28] entnommen.

Um das Auffinden der neu dargestellten Verbindungen zu erleichtern, werden sie nachfolgend mit den im Text bezeichneten Nummern, Formeln und Namen zusammenfassend aufgeführt und teilweise in einer Ausklappseite am Ende der Arbeit wiederholt.

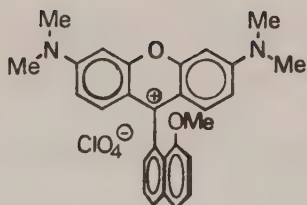
- 11 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan
- 12 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz
- 13 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-xanthylum-perchlorat
- 14 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xanthylum-perchlorat
- 15 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]furan-2,9'-xanthen]
- 16 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz
- 17 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat
- 18 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10-methylacridinium-perchlorat
- 19 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat
- 20 6-Mercapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on
- 21 2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid



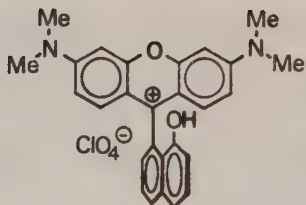
11



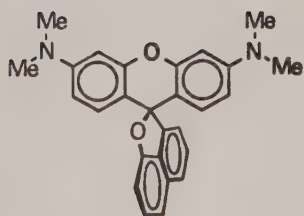
12



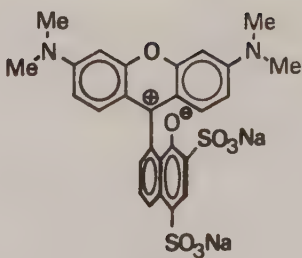
13



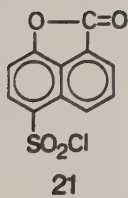
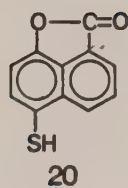
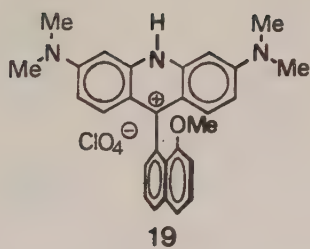
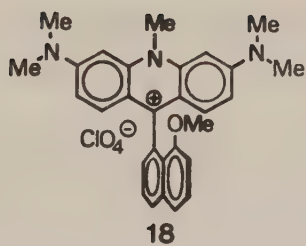
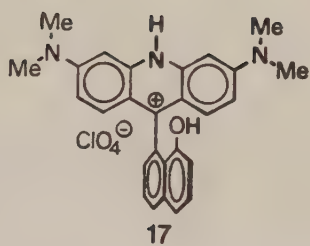
14



15

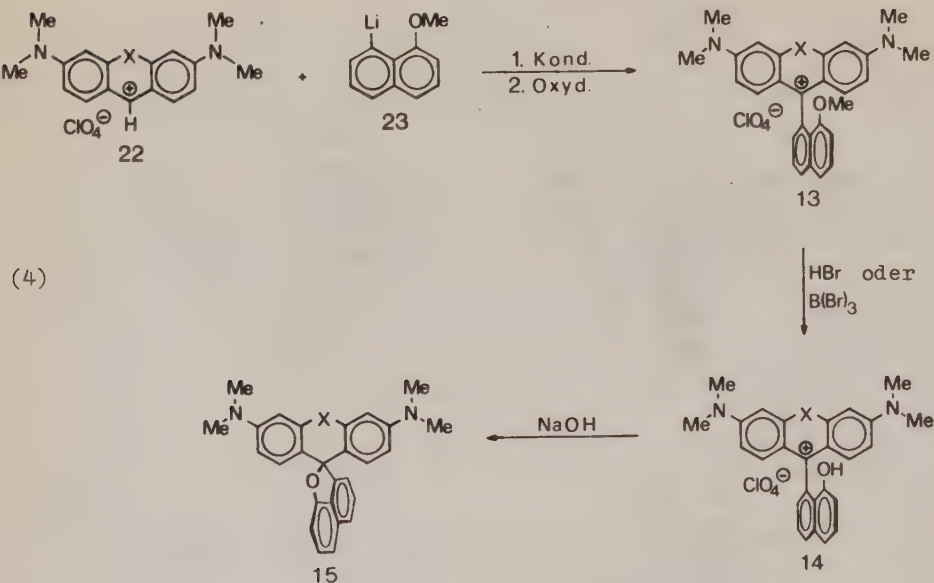


16



1.2.2. Geplanter Syntheseweg

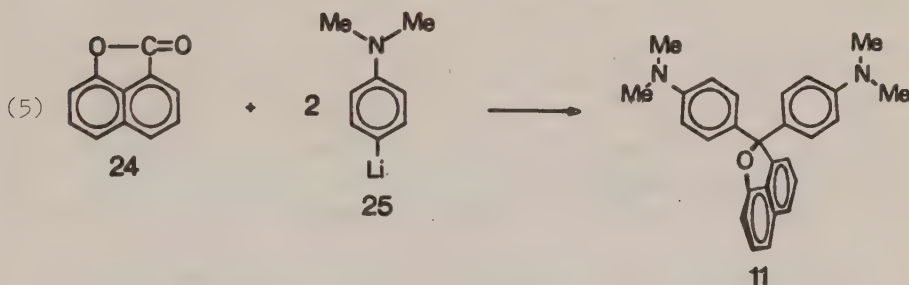
Auf Grund der von KRUEGER [13] gemachten Erfahrungen war die Synthese der Furane 7 mit $X = O, S, NCH_3$ und $n = 2$ nach folgendem Schema (4) geplant:



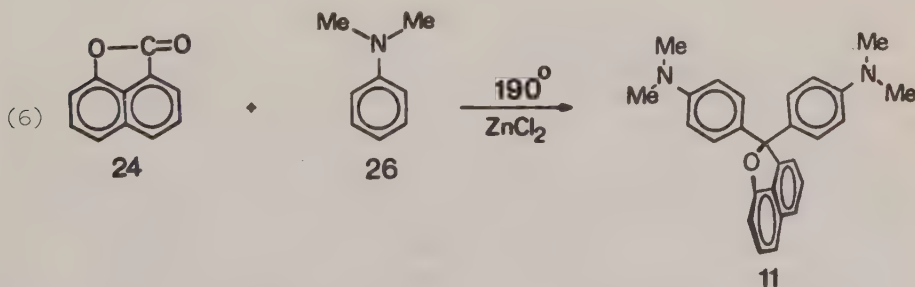
Danach hätten alle gewünschten Furane 7 (ausser $n = 1$) dargestellt werden können. Die Synthese gelang nur für die erste Stufe 13. Der sterisch stark gehinderte Methyläther 13 konnte trotz Anwendung verschiedener Methoden nicht gespalten werden. Dieser für alle Farbstoffe 14 (bzw. Spirane 15) einheitliche Syntheseweg musste deshalb aufgegeben werden.

1.2.3. 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan 11

Das ringgeöffnete Furan 11 kann als Triarylmethanfarbstoff aufgefasst werden. Für die Darstellung von 11 ergeben sich folgende Möglichkeiten: Entweder setzt man 1 Mol Naphtholacton 24 mit 2 Mol lithiumorganischer Verbindung 25 um (5);



oder man kondensiert 1 Mol Lacton 24 mit einem Ueberschuss an Dimethylanilin 26 in Gegenwart von Zinkchlorid (6):



2H-Naphtho[1,8-bc]furan-2-on 24 wurde aus Naphthostyryl [29] nach einer modifizierten Vorschrift von BIRCH [30] hergestellt. p-Dimethylaminophenyllithium 25 gewinnt man durch Umsetzung des p-Br-Dimethylanilins mit Butyllithium [31][32].

Die Anwendung von Grignardsynthesen schien hier nicht geeignet, da die Umsetzungen meist nicht quantitativ verlaufen [26]. Ausserdem reagieren viele halogenierte aromatische Amine nicht mit Magnesium unter Bildung der Grignardverbindung. Wie BROSER und Mitarbeiter [33] festgestellt haben, lassen sich lithiumorganische Darstellungsverfahren zur Synthese einheitlicher Triarylmethanfarbstoffe sehr gut verwenden.

Reaktion (5) liefert denn auch in 98-proz. Ausbeute das Furan 11, dessen Struktur durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und ^1H -NMR-Spektrum gesichert ist. Das in der Technik zur Herstellung anderer Triphenylmethanfarbstoffe angewendete Kondensationsverfahren (6) liefert hier eine Vielzahl von Produkten, darunter auch Verbindung 11 in geringer Ausbeute. Das Verfahren wurde jedoch weder optimiert noch sind eventuell geeignetere Kondensationspartner gesucht worden.

11 kristallisiert aus Alkoholen mit einer Spur Natronlauge in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt $185-186^\circ\text{C}$. Sie lösen sich besser in polaren als in unpolaren Lösungsmitteln. Spuren von Säuren bewirken augenblickliche Grünfärbung.

1.2.4. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)- xanthylium-perchlorat 13

Nach Schema (4) reagiert das nukleophile 8-Methoxy-1-lithium-naphthalin 23 [34] mit dem elektrophilen Zentrum von 22 zur Leuko-Verbindung. Die Reaktion wurde in wasserfreiem Äther durchgeführt, wobei die sehr schlechte Löslichkeit des Perchlorats 22 die Reaktion nicht wesentlich behinderte, konnte doch nach der Oxidation der Leukoverbindung mit Tetrachlorp-benzochinon der Farbstoff 13 mit 86-proz. Ausbeute gefasst werden. Aus Äthylmethylketon oder Dimethylformamid/Wasser-Gemischen isoliert man grüne, metallisch glänzende Kristalle,

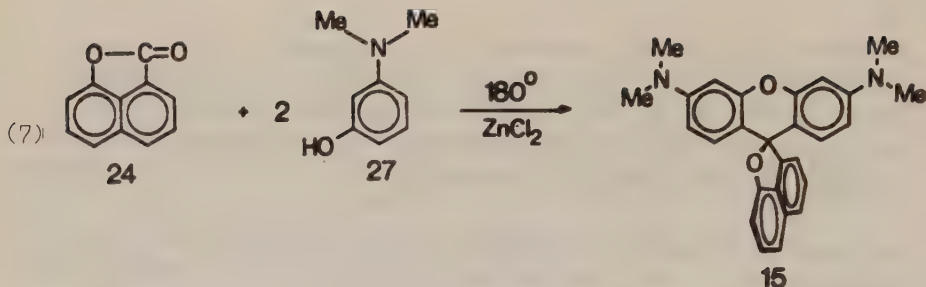
die nicht unter 300°C schmelzen. 13 ist gegen Alkali äusserst beständig; es tritt keine Carbinolbildung ein. Die Löslichkeit ist in Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Aceton gut; sie ist mässig in Aethanol, Dichlormethan, Aethylmethylketon und schlecht in Aether, Benzol und Wasser.

Wie das Kalottenmodell der Verbindung 13 zeigt, ist die Methoxygruppe in 8-Stellung des Naphthalinrestes durch sterische Hinderung für alle Spaltungsreagenzien sehr schwer zugänglich. Trotz Anwendung verschiedener Methoden bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlicher Reaktionsdauer (z.B. Bortribromid [35], Natriumthioäthylat in siedendem Dimethylformamid [36], Brom- und Jodwasserstoffsäuren [37-41]) vermochte keines der angewendeten Verfahren befriedigende Ergebnisse zu liefern. Es mussten andere Wege zur Synthese der Furane 7 ($X = O, NH$; $n = 2$) gesucht werden, wobei die anderen geplanten Verbindungen 7 ($X = S, NCH_3$; $n = 2$) nicht mehr dargestellt worden sind.

1.2.5. 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]-furan-2,9'-xanthen] 15 und 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xanthylum-perchlorat 14

Basische und saure Farbstoffe der Xanthen-Reihe sind leuchtende, meist fluoreszierende Verbindungen mit geringen Lichtechtheiten. Sie finden heute Anwendungsmöglichkeiten in der Lasertechnik [42]. Hergestellt werden sie durch Kondensation eines N-Dialkyl-m-aminophenols oder Resorcins mit einem Aldehyd oder Säureanhydrid in Gegenwart saurer Katalysatoren [20].

Die Umsetzung von Naphtholacton 24 mit m-Dimethylaminophenol 27 wird in Abwesenheit eines Lösungsmittels direkt in der Schmelze bei 180°C in Anwesenheit von Zinkchlorid durchgeführt (?):



Die relativ hohe Reaktionstemperatur ermöglicht eine kurze Reaktionszeit von 15 - 30 Minuten. Wird die Kondensation bei tieferen Temperaturen durchgeführt, so erhöhen sich die Reaktionszeiten beträchtlich.

Im Gegensatz zu den metallorganischen Synthesen, wo einheitliche Produkte gefasst werden, entsteht nach (7) ein Produktgemisch, das nach dünnschichtchromatographischer Analyse acht bis zehn Substanzen enthält. Durch säulenchromatographische Trennung über Aluminiumoxid mit Benzol und 1% Äthyl-diisopropylamin kann 15 in 40-proz. Ausbeute isoliert werden. Farblose Nadeln liefert die Kristallisation aus Ligroin (Smp. 241-242°C). Die farblosen Kristalle sind in Äther, Benzol und Aceton gut, in Äthanol und Chloroform mässig löslich. Spuren von Säuren, aber auch die Anwesenheit protischer Lösungsmittel bewirken eine Rotfärbung der Kristalle und Lösungen.

Wird 15 in Dimethylformamid gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 10% Natriumperchlorat und 1% Perchlorsäure versetzt, so isoliert man grüne, metallisch glänzende Plättchen des 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xanthylium-perchlorats 14. Der Vorgang ist reversibel; durch Zugabe von Natronlauge zu einer Lösung von 14 kann wieder Spiroprodukt 15 gefasst werden. Vollständige Entfärbung gelingt jedoch nur in nicht protischen, unpolaren Lösungsmitteln (z.B. Ligroin, Cyclohexan).

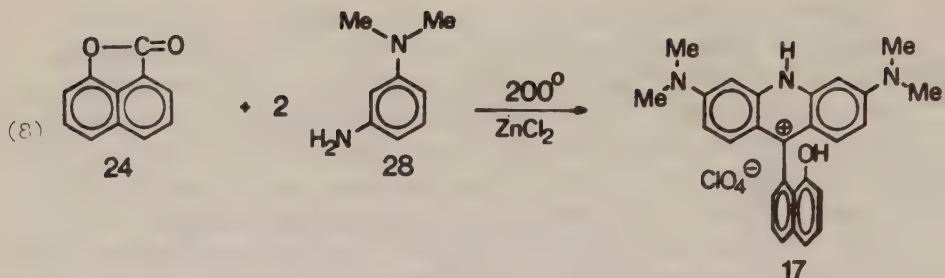
Versucht wurde ferner das S-Analoge von 15 - d.h. das Furan 7 (X = S, n = 2) - durch Einführung von Schwefel in m-Stellung zu

den Dimethylaminogruppen in 11 unter gleichzeitiger Cyclisierung darzustellen. Nach den in der Literatur beschriebenen Methoden, wird der Schwefel ortho oder para zu den Dimethylaminogruppen eingeführt [43]. Verschiedene Methoden (z.B. Polysulfidschmelzen, Dischwefeltrioxid, Schwefel und Aluminiumtrichlorid) führten nicht zum erwarteten Thioanalogen von 15. Da nach PACKER und SMITH [44] die C-O-Bindung im Naphtholacton 24 länger ist als die C-O-Bindung eines Esters, folgt daraus auch die leichtere Spaltung dieser Bindung. Unter den Reaktionsbedingungen zur Einführung von Schwefel erfolgt deshalb Ringöffnung zum Carbeniumion, das die beiden Phenylringe desaktiviert und dadurch die Schwefelung verhindert. Die Kondensation von m-Dimethylaminothiophenol mit Naphtholacton 24 wurde nicht versucht.

- 1.2.6. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 17, 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat 18 und 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 19
-

Acridinfarbstoffe sind meist 3,6-Diaminosubstitutionsprodukte des Acridins. Ihre Farbtöne variieren von gelb bis braun, ihre Lösungen zeigen häufig eine gelbgrüne Fluoreszenz, doch sind ihre Lichtechnheiten gering [45]. Sie werden deshalb in der Färberei nur noch selten verwendet. Heute konzentrieren sich die Untersuchungen auf die seit langem bekannte pharmakologische Wirksamkeit der Acridine, die hauptsächlich auf der Fähigkeit beruht, Nucleinsäure der Zelle zu komplexieren [46]. Die Darstellung erfolgt im allgemeinen durch Kondensation der geeigneten Diamine und Aldehyde [47][48].

Danach werden 1 Teil Naphtholacton 24 mit 2 Teilen m-Amino-N,N-dimethylanilin 28 in Gegenwart von Zinkchlorid bei 200°C unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser umgesetzt (8):



Nach Auflösung der metallisch glänzenden Schmelze in Dimethylformamid, Ueberschichtung mit Aether und Fällen des Acridiniumperchlorates 17 mit einer 30-proz. Natriumperchloratlösung in Wasser wird 17 aus n-Propanol umkristallisiert. Dieses zur weiteren Synthese brauchbare Produkt muss für die Elementaranalyse jedoch noch säulenchromatographisch gereinigt werden.

Selektive Methylierung des Ringstickstoffs von 17 unter Ausschluss einer gleichzeitigen Sauerstoffmethylierung hätte zum Furan 7 ($\text{X} = \text{NCH}_3$, $n = 2$) führen sollen [49]. Acridin 17 wird in einem mit Natriumbicarbonat gepufferten Wasser/Essigester-Gemisch mit frisch destilliertem Dimethylsulfat bei Raumtemperatur umgesetzt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führte zum sowohl N- als auch O-methylierten 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat 18, einem Farbstoff, der auch gegen konzentrierte Alkalien äusserst beständig ist.

Da sich im Zweiphasensystem Wasser/Essigester die Pufferverhältnisse beträchtlich verschieben können, die sehr schlechte Wasserlöslichkeit von 17 aber ein organisches Lösungsmittel erfordert, ist die Methylierung in Wasser/Glycolmonomethyläther versucht worden. Dabei konnte nur das O-methylierte Produkt 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 19 gefasst werden. Unter der Annahme, dass das Proton am Ringstickstoff saurer sei als das phenolische, wurden Versuche mit saureren Puffergemischen in Wasser/Glycolmonomethyläther und Dimethylsulfat durchgeführt. Dabei konnten jedoch überhaupt keine Methylierungen festgestellt werden.

Von einer Kondensation des m-Methylamino-N,N-dimethylanilins mit Naphtholacton wurde abgesehen, da bei ähnlichen Kondensationsversuchen vermutlich aus sterischen Gründen nicht die erwarteten Produkte gefasst werden konnten [50].

Die Umsetzung von Di-(m-dimethylaminophenyl)-methyamin mit Naphtholacton ist nicht versucht worden.

- 1.2.7. 2,2-Bis(dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12, 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16, 6-Mércapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on 20 und 2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid 21
-

Alle bisher beschriebenen Farbstoffe sind nur sehr schlecht wasserlöslich, d.h. man erreicht Konzentrationen, die kleiner sind als 10^{-6} mol/l. Darüber hinaus neigen sie in Wasser zu Assoziaten unter sich und mit den verwendeten Glasgeräten, wodurch eine exakte quantitative Erfassung ihres acido-basischen Verhaltens verunmöglicht wird. Diese Schwierigkeiten sollten durch Einführung einer oder mehrerer wasserlöslichmachender Gruppen überwunden werden.

Triphenylmethanfarbstoffe, die Sulfogruppen enthalten, sind nach verschiedenen Verfahren hergestellt worden. Oft sind sulfonierte Aldehyde mit Aminen kondensiert worden. Die entstehenden Farbstoffe sind, wie die Angaben in der Literatur [52] zeigen, stark durch Nebenprodukte verunreinigt, auch werden meistens keine Konstitutionsbeweise aufgeführt.

Die direkte Sulfonierung von Malachitgrün führte zu einem Farbstoff, dessen Natriumsalze aus Wasser umkristallisiert werden konnte [51]; die Stellung der Sulfogruppe ist jedoch nicht be-

wiesen worden. Metallorganische Synthesen mit Sulfonsäurephenylestern [52] führen ebenfalls nicht zu einheitlichen Produkten, da die Sulfonsäurephenylester-Schutzgruppe mit lithiumorganischen Verbindungen unter Sulfonbildung reagiert. Komplizierte Reinigungsverfahren führen dann zu sehr schlechten Ausbeuten.

Da bei allen Methoden die Hauptschwierigkeit in der Präparierung analysenreiner Verbindungen liegt, wurde das einfachste Darstellungsverfahren gewählt, die direkte Sulfonierung der Farbstoffe [53]. Danach werden die Farbstoffe unter Rühren bei Zimmertemperatur mit Schwefelsäuremonohydrat umgesetzt und die homogene Masse zwei bis drei Tage stehen gelassen. Nach der Aufarbeitung mit Kalkmilch und Soda konnte das Produktgemisch anfänglich nur mit Hilfe der präparativen Dickschichtchromatographie aufgetrennt werden, was keine kristallisierbaren Mengen lieferte.

Da Moleküle mit Methylsulfonylgruppen ebenfalls wasserlöslich und besser zu reinigen sind als die Sulfonsäuren, wurde die Einführung einer Methylsulfonylgruppe versucht. Die Umsetzung des Naphtholacton 24 mit einem Ueberschuss an Chlorsulfonsäure [54] führte zum 2-Oxo-2H-naphtho[18-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid 21. Selektive Reduktion mit Zinn-II-Chlorid in äthanolischer Salzsäure [55] sollte das Sulfochlorid in die Sulfinsäure umwandeln unter Beibehaltung der Carbonylfunktion des Lactons [56]. Anschliessende Methylierung der Sulfinsäure mit Dimethylsulfat hätte zur geplanten Methylsulfonylverbindung führen sollen.

Die Reduktion ergab jedoch das 6-Mercapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on 20 als Nebenprodukt. Von einer Methylierung der Mercaptofunktion und anschliessender Oxidation mit Wasserstoffperoxid wurde abgesehen, weil auch schwach basische Bedingungen den Lactonring zum Teil öffnen können und weil es in der Zwischenzeit gelungen war, die bei der direkten Sulfonierung von 15 entstandenen Produkte auf einer 1,5 m langen Säule über Kieselgel mit Chloroform/Methanol 5:1 zu trennen. Das Dinatriumsalz des roten Farbstoffs 16 ist jedoch auch nach der Umkri-

stallisation aus absolutem Aethanol und tagelangem Trocknen bei 150°C am Hochvakuum nicht wasserfrei zu isolieren.

Da durch die Elementaranalyse kein Anion nachgewiesen werden kann und sich 16 auch in stark alkalischem Medium nicht durch Ringschluss entfärbt, ist anzunehmen, dass das 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16 als Betain 16B vorliegt.

Die direkte Sulfonierung von 11 bei Raumtemperatur mit Schwefelsäure-Monohydrat über vier Tage und die Aufarbeitung mit Kalkmilch und Soda liefert nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel mit Aethanol farblose Kristalle 12, die sich jedoch beim Trocknen leicht blaugrün färben. Auch das 2,2-Bis(dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12 ist trotz Kristallisation aus absolutem Aethanol und Trocknung am Hochvakuum nicht wasserfrei zu isolieren. Im Gegensatz zu 16 liegt 12 praktisch vollkommen in der geschlossenen Furanform vor.

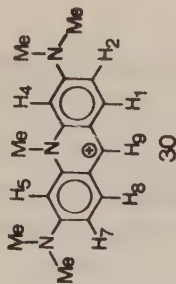
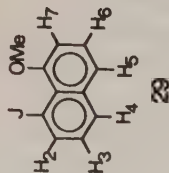
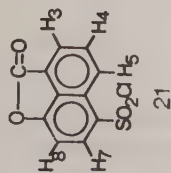
1.3. Spektroskopische Untersuchungen

1.3.1. Protonenresonanzspektren

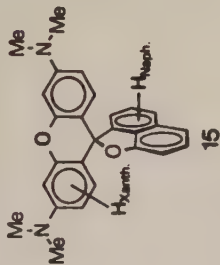
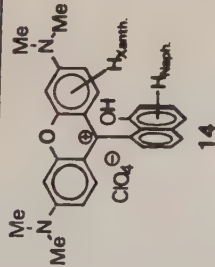
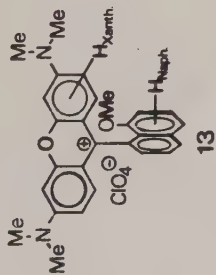
Die hier aufgeführten ¹H-NMR-Spektren dienen zur Bestätigung der Struktur der in Kapitel 1.2. beschriebenen Verbindungen. Zur eindeutigen Interpretation einiger Signale gaben Spektren von Modellverbindungen wichtige Hinweise. Die Stellung der Sulfochlorid- bzw. der Sulfonsäuregruppen in den Verbindungen 21, 12 und 16 konnten mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Tabelle 1 : 60 MHz - NMR - Daten von 21, 29 und 30

LM: (CD ₃) ₂ CO			LM: (CD ₃) ₂ SO			LM: (CD ₃) ₂ SO		
Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.Konst.J	Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.Konst.J	Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.Konst.J
H ₃	8,82	Quadruplett J _{3,4} = 7,5 J _{3,5} = 1,5	OGH ₃	3,85	Singlett	-N(OH ₃) ₂	3,13	Singlett
H ₄ -H ₅	8,27	Multiplett	H ₂	8,08	Quadruplett J _{2,3} = 7,5 J _{2,4} = 1,5	NCH ₃	3,78	Singlett
H ₇	8,56	Dublett J _{7,8} = 7,5	H ₄	7,8	Quadruplett J _{3,4} = 7,5 J _{2,4} = 1,5	H ₉	8,40	Singlett
H ₈	7,50	Dublett J _{7,8} = 7,5	H ₃ H ₅ -H ₇	6,8-7,5	Multiplett	H ₁ =H ₈	7,63	Quadruplett J _{1,2} = 9,5 J _{1,4} < 1
-	-	-	-	-	-	H ₂ =H ₇	6,98	Quadruplett J _{1,2} = 9,5 J _{2,4} = 2
-	-	-	-	-	-	H ₄ =H ₅	6,30	Quadruplett J _{2,4} = 2 J _{1,4} < 1



Proton	LM: (CD ₃) ₂ SO			LM: (CD ₃) ₂ SO			LM: (CD ₃) ₂ SO		
	Verschiebung δ	Signalform Kopplungs- konstante J	Signalform Kopplungs- konstante J	Verschiebung δ	Signalform Kopplungs- konstante J	Signalform Kopplungs- konstante J	Verschiebung δ	Signalform Kopplungs- konstante J	Signalform Kopplungs- konstante J
OCH ₃	3,31	Singlett	Singlett	-	-	-	-	-	-
OH	-	-	-	10,80	Singlett	Singlett	-	-	-
N(CH ₃) ₂	3,25	Singlett	Singlett	3,20	Singlett	Singlett	2,88	Singlett	Singlett
H _{xanth.}	6,98	Singlett	Singlett	6,8 - 7,0	Multiplett	Multiplett	6,3 - 6,5	Multiplett	Multiplett
H _{naphth.}	7,2 - 8,3	Multiplett	Multiplett	7,1 - 8,2	Multiplett	Multiplett	6,9 - 7,9	Multiplett	Multiplett



Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan $\delta = 0$ ppm angegeben. Die Spinkopplungskonstanten J sind in Hz aufgeführt.

1.3.1.1. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren von 21, 13 - 15

Das NMR-Spektrum des unsubstituierten Naphtholactons 24 ist nicht eindeutig interpretierbar. Durch Einführung eines Substituenten - z.B. der Chlorsulfonylgruppe in 21 - können die einzelnen Signale zugeordnet werden. Dasselbe gilt für 29, wo nur H_2 und H_4 eindeutig zugeordnet werden können. Bei der Verbindung 29 interessiert vor allem das Signal der Methoxygruppe bei 3,85 ppm. Das periständige Jod scheint das Signal nicht wesentlich zu verschieben, geben doch die Tabellen für aromatische Methoxygruppen einen Wert von 3,80 ppm an.

Ersetzt man das Jod durch den Xanthyliumrest, wird die Methoxygruppe in 13 nach 3,31 ppm verschoben. Der positiv geladene Rest sollte eine paramagnetische Verschiebung bewirken. Massgebend ist jedoch die sterische Anordnung der Methoxygruppe, steht sie doch über der Ebene der Ringströme des Xanthyliumrestes, was die diamagnetische Verschiebung erklärt. Interessant ist die Tatsache, dass die sechs Protonen des Xanthyliumrestes ein scharfes Signal bei 6,98 ppm bilden. Da sie keine Aufspaltung zeigen, muss angenommen werden, dass sie alle magnetisch äquivalent sind, d.h. die positive Ladung wird über das ganze System delokalisiert. Dass die Delokalisierung die Dimethylaminogruppen einschließt, beweist ihre paramagnetische Verschiebung um 0,37 ppm gegenüber der ungeladenen Spiroverbindung 15. Im Gegensatz zu 13 erscheinen die sechs Xanthyliumprotonen von 14 nicht als Singlett, sondern als schwach aufgespaltenes Multiplett.

Das Spektrum der neutralen Verbindung 15 unterscheidet sich sehr stark von dem der beiden Kationen 13 und 14. Das Signal

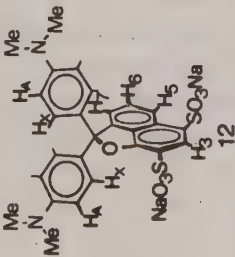
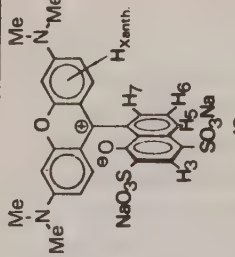
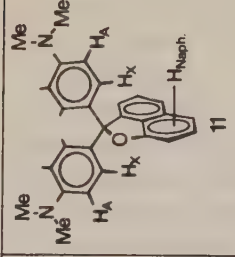
der Dimethylaminogruppen erscheint bei 2,88 ppm. Auch die aromatischen Protonen treten alle bei höherem Feld in Resonanz als in 13 und 14. Bemerkenswert ist die Verschiebung der Xanthyliumprotonen. Sie erscheinen als schwach aufgespaltenes Multiplett bei 6,3-6,5 ppm. Ihre Lage stimmt mit Literaturwerten des sehr ähnlichen Rhodamin B überein [57]. Die positive Ladung vermag diese Protonen in 13 und 14 um 0,5 ppm nach tieferem Feld zu verschieben. Das Multiplett der Naphthalinprotonen in 13 und 14 wird gegenüber 15 durch den induktiven Effekt und Feldeffekt des Xanthyliumrestes, die sowohl durch die σ -Bindung als auch durch den Raum wirken können, ebenfalls paramagnetisch verschoben. Das phenolische Proton in 14 bildet eine breite Bande bei 10,8 ppm.

1.3.1.2. 100 MHz- ^1H -NMR-Spektren von 12 und 16 ;
60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 11

Das Spektrum von 11 wurde sowohl in Deuterodimethylsulfoxid als auch in Deuteriochloroform aufgenommen. Die δ -Werte der einzelnen Protonen stimmen dabei sehr gut mit analogen Literaturwerten überein. Für die Dimethylaminogruppen gibt SUHR [58] 2,90 ppm in Tetrachlorkohlenstoff an; gefunden wurde 2,83 ppm in Deuterodimethylsulfoxid und 2,87 ppm in Deuteriochloroform. Da die Protonen in 11 kaum mit den Lösungsmitteln in Wechselwirkung stehen, beobachtet man nur sehr geringe Lösungsmiteleinflüsse.

Nach SUHR [58] können bei Verbindungen, bei denen die Unterschiede der chemischen Verschiebung der Ringprotonen 30 Hz überschreiten, die Spektren dem A_2X_2 -Typ zugeordnet werden. Auch die von WILLIAMS [59] erwähnten "inneren Linien", die für paradisubstituierte Benzolderivate charakteristisch sind, findet man in den Signalen der Verbindung 11 bei 6,66 und 7,21 ppm.

Tabelle 3 : 100 MHz - NMR - Daten von 12, 16 sowie 60 MHz - NMR - Daten von 11

LM: (CD ₃) ₂ SO				LM: (CD ₃) ₂ SO				LM: (CD ₃) ₂ SO			
 12				 16				 11			
Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.-Konst. J	Proton	Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.-Konst. J	Proton	Proton	Verschiebung δ	Signalform Kopp.-Konst. J	Proton
N(CH ₃) ₂	2,89	Singlett	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	3,18	Singlett	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	2,83	Singlett	N(CH ₃) ₂
H _A	6,66	Dublett J _{A,X} = 9	H _A	H _{xanth.}	5,75-6,95	Multiplett	H _A	H _A	6,66	Dublett J _{A,X} = 9	H _A
H _X	7,24	Dublett J _{A,X} = 9	-	-	-	-	H _X	H _X	7,21	Dublett J _{A,X} = 9	H _X
H ₃	8,31	Singlett	H ₃	H ₃	8,32	Singlett	H ₃	H _{Naphth.}	6,8-7,7	Multiplett	H _{Naphth.}
H ₅	7,38	Dublett J _{4,5} = 7 J _{3,5} < 0,5	H ₅	H ₅	7,26	Quadruplett J _{5,6} = 7 J _{5,7} = 1,5	-	-	-	-	-
H ₆	7,61	Triplet J _{4,5} = 7 J _{3,4} = 8	H ₆	H ₆	7,74	Triplet J _{5,6} = 7 J _{6,7} = 8	-	-	-	-	-
H ₇	8,38	Dublett J _{3,4} = 8 J _{3,5} < 0,5	H ₇	H ₇	8,98	Quadruplett J _{6,7} = 8 J _{5,7} = 1,5	-	-	-	-	-

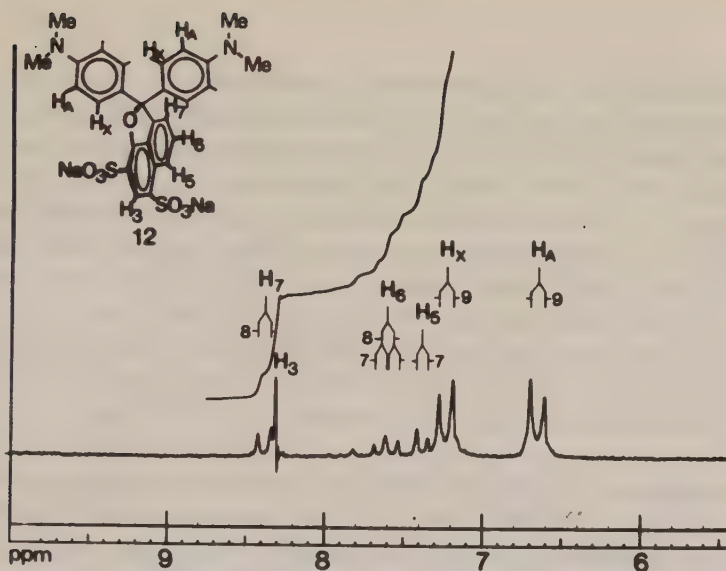


Abb. 1: 100 MHz - ¹H-NMR-Spektrum von 12 in Deuterodimethylsulfoxid (Ausschnitt)

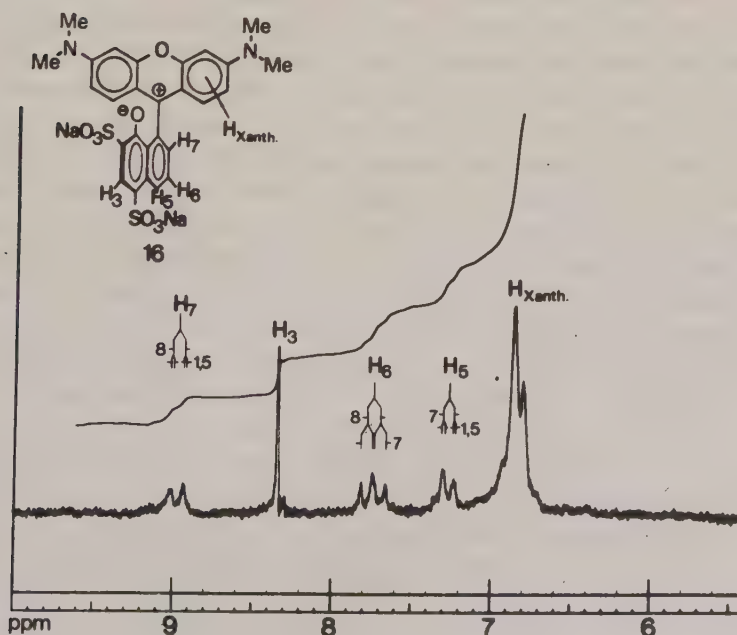


Abb. 2: 100 MHz - ¹H-NMR-Spektrum von 16 in Deuterodimethylsulfoxid (Ausschnitt)

Die Interpretation des Spektrums 12 wird dadurch erleichtert, dass die acht Protonen des A_2X_2 -Typs der beiden Benzolringe sowie die zwölf Protonen der Dimethylaminogruppen gegenüber 11 praktisch unverändert erscheinen. Da sowohl die δ -Werte, die Signalform als auch die Kopplungskonstanten J_{AX} für die beiden p-Dimethylaminophenylreste in 11 und 12 identisch sind, müssen die zwei durch Elementaranalyse ermittelten Sulfonsäuregruppen in den Naphthofurankern eingetreten sein. Durch diese zusätzlichen Substituenten wird das Spektrum der Naphthalinprotonen vereinfacht, so dass mit Hilfe des Integrals und der Kopplungen die einzelnen Signale zugeordnet werden können.

Beim Betrachten des Spektrums von 16 fällt die Verschiebung der Dimethylaminogruppen auf. Bei der unsulfonierten Verbindung 15 erscheinen sie bei 2,88 ppm und hier bei 3,18 ppm, also vergleichbar mit den kationischen Farbstoffen 13 und 14. Wie erwähnt, haben die Sulfogruppen in 12 auf das Methylsignal praktisch keinen Einfluss. Bei 16 kann die Lage der Methylgruppen nur mit dem Vorhandensein einer positiven Ladung erklärt werden. Da weder ein phenolisches Proton im NMR noch ein Anion durch die Elementaranalyse nachgewiesen werden können, muss ein inneres Salz mit der positiven Ladung im Xanthyliumrest vorliegen. Es sei hier noch bemerkt, dass Lösungen von 16 auch in starken Basen nicht entfärbt werden können, d.h. 16 muss vorwiegend in der offenen Betainform vorliegen. Geht man von der Tatsache aus, dass am Naphthalin ein positiv geladener Substituent sitzt, so müsste besonders H_7 sehr stark nach tieferem Feld verschoben werden. Vergleicht man das Proton H_7 in 12 mit dem entsprechenden H_7 in 16, so stellt man tatsächlich eine bedeutende paramagnetische Verschiebung um 0,6 ppm fest, die durch den (-I)-Effekt des Xanthyliumrestes bewirkt wird. Auch in 16 befinden sich die Sulfonsäuregruppen im Naphthalinring, da das Multiplett der sechs Xanthyliumprotonen unverändert in Form und Lage verglichen mit den Verbindungen 13 und 14 erscheint, was zugleich als weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer positiven Ladung im Xanthyliumrest aufgefasst werden kann. Da das Aufspaltungsbild der Naphthalinprotonen

von 16 - abgesehen von der paramagnetischen Verschiebung von H_7 und der deutlich sichtbaren Metakopplung - mit demjenigen von 12 übereinstimmt, werden auch hier die beiden Sulfogruppen ortho und para zur Oxido-Funktion angeordnet. Nach der in [53] beschriebenen Methode der Sulfonierung entspricht diese Anordnung der Sulfogruppe den Erwartungen.

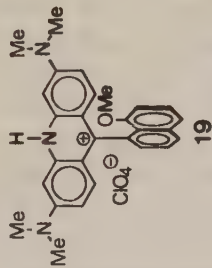
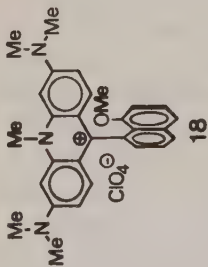
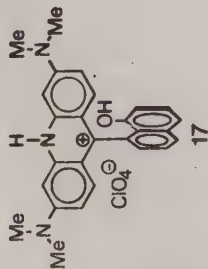
1.3.1.3. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektren von 17-19 und 30

Bei den erwähnten Verbindungen handelt es sich um kationische Acridiniumfarbstoffe. Das relativ einfache Aufspaltungsmuster der Modellverbindung 30 für die Acridiniumprotonen kann in den Verbindungen 17-19 nicht mehr gefunden werden, da sich die Signale der Naphthalinprotonen mit denen der Acridiniumprotonen überlagern. Im Spektrum von 30 findet man drei Signale für die aromatischen Protonen, wobei jedes Signal für zwei identische Protonen steht. Die Lage und die Kopplungskonstanten der einzelnen Signale entsprechen den Literaturangaben für solche Verbindungen [45]. Auffallend ist die deutlich sichtbare "long-range" Kopplung der Protonen H_1 und H_4 sowie H_5 und H_8 . Die Protonen der Dimethylaminogruppe erscheinen bei allen vier Acridiniumverbindungen bei etwas höherem Feld als bei den Xanthenfarbstoffen, was mit der zusätzlichen Abschwächung der positiven Ladung durch das freie Elektronenpaar des Ringstickstoffs erklärt werden kann. Wichtigste Information aus dem Spektrum von 30 ist die Lage der Methylgruppe am Ringstickstoff bei 3,78 ppm, die zur Interpretation der Spektren von 18 und 19 dienen soll.

Charakteristisch für 17 sind zwei Signale bei sehr tiefem Feld. Da es sich um zwei austauschbare Protonen am Stickstoff und Sauerstoff handelt, ist es verständlich, dass beide Signale nach dem Deuterieren verschwinden.

Tabelle 4 : 60 MHz - NMR - Daten von 17 - 19

LM: (CD ₃) ₂ SO				LM: (CD ₃) ₂ SO				LM: (CD ₃) ₂ SO			
Proton	Verschlebung	Signalform	Proton	Verschlebung	Signalform	Proton	Verschlebung	Proton	Verschlebung	Signalform	Proton
N(CH ₃) ₂	3,13	Singlett	N(CH ₃) ₂	3,13	Singlett	N(CH ₃) ₂	3,13	N(CH ₃) ₂	3,13	Singlett	N(CH ₃) ₂
NH	13,65	Singlett	NH	13,65	Singlett	NCH ₃	4,23	-	-	-	-
OH	9,65	Singlett	OH	9,65	Singlett	OCH ₃	3,00	OCH ₃	3,03	Singlett	OCH ₃
aromat.	6,5-8,2	Multipllett	aromat.	6,5-8,2	Multipllett	aromat.	6,7-8,1	aromat.	6,7-8,2	Multipllett	aromat.



Zur eindeutigen Zuordnung der Methylsignale in 18 dienen die Werte von 30 und das Spektrum des von KRUEGER [13] synthetisierten 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(2'-methoxy-2-biphenyl)-10-methyl-acridinium-perchlorats 5 ($X = \text{NCH}_3$, OH durch OCH_3 ersetzt). Nach Literatur [60] sollte die aromatische Methoxygruppe bei 3,8 ppm erscheinen. Im NMR-Spektrum von 18 liegt eine Methylgruppe bei 4,23 ppm, die andere bei 3,00 ppm. In den NMR-Spektren von 5 findet man vor der Methylätherspaltung zwei Signale bei 4,08 ppm und 3,32 ppm, nach der Aetherpaltung nur noch ein Signal bei 4,10 ppm. Da sich an 5 ($X = \text{NCH}_3$) gegenüber 18 nur der Substituent in 9-Stellung relativ geringfügig verändert hat, das Acridinsystem aber identisch geblieben ist, muss in Analogie dazu das Signal in 18 bei 4,23 ppm der N-Methylgruppe des Ringstickstoffes zugeordnet werden. Dies wird durch das Methylsignal in 30 bei 3,78 ppm bestätigt, das durch einen aromatischen Substituenten sicher paramagnetisch verschoben wird. Betrachtet man die Methoxygruppe, so stellt man fest, dass sie im Spektrum von 29 bei 3,85 ppm, in demjenigen von 13 bei 3,31 ppm erscheint. Diese diamagnetische Verschiebung kann sich nun beim Uebergang von 13 nach 18 durch das freie Elektronenpaar des Ringstickstoffs weiter verstärken, so dass man das Methoxysignal in 18 bei 3,00 ppm findet. Massgebend für diese hohe Verschiebung ist auch hier die sterische Anordnung der Methoxygruppe über der Ebene des Acridiniumrestes. Im Spektrum der Verbindung 19 muss das Singlett bei 3,03 ppm nach den oben erwähnten Schlüssen der Methoxygruppe zugeordnet werden.

1.3.2. UV-VIS-Absorptionsspektren

1.3.2.1. Anmerkungen

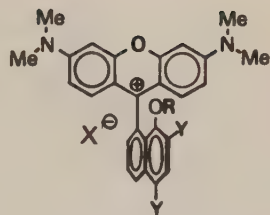
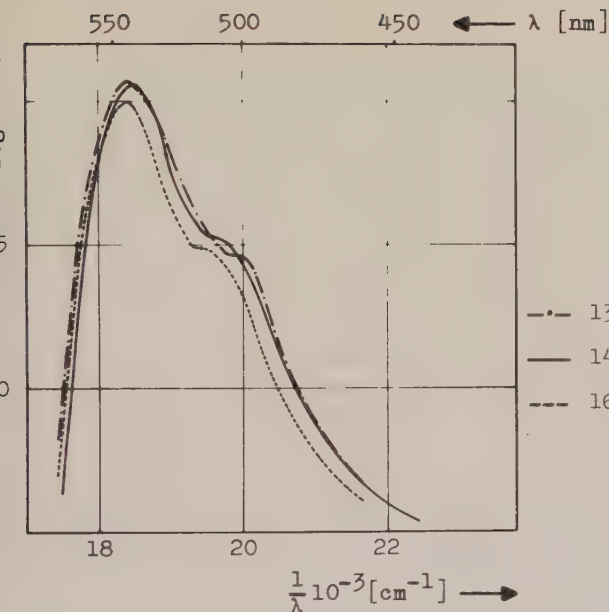
Die UV-VIS-spektroskopischen Angaben in diesem Kapitel dienen der Charakterisierung der in dieser Arbeit neu dargestellten Verbindungen. Es werden von jeder Substanz nur die wichtigsten Daten erwähnt. Bei der Ermittlung der protolytischen Gleichgewichtskonstanten werden einige ausgewählte Verbindungen in den Kapiteln 1.4. - 1.6. ausführlicher beschrieben.

Bis auf eine Ausnahme sind alle Spektren in Methanol aufgenommen worden. Innerhalb des verwendeten Konzentrationsbereiches von 10^{-5} - 10^{-6} mol/l wurden keine Abweichungen vom BEER-LAMBERT'schen Gesetz beobachtet.

1.3.2.2. Ergebnisse

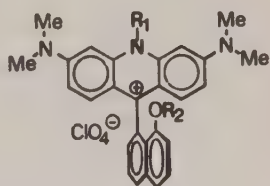
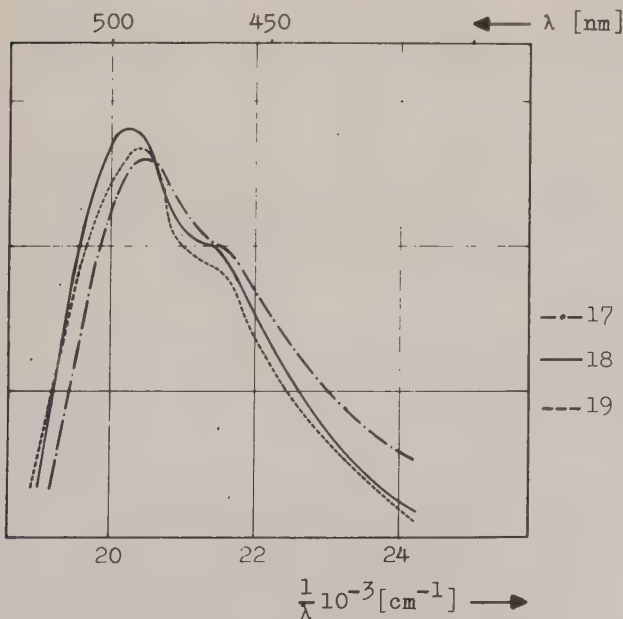
Tabelle 5 : Daten aus den VIS-Spektren der Xanthenfarbstoffe 13, 14, 16 und der Acridinfarbstoffe 17 - 19 , aufgenommen in Methanol bei Raumtemperatur

Nr.	$\lambda_{\max}[\text{nm}]$	$\frac{1}{\lambda_{\max}}[\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon_{\max}[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$	$\log \epsilon_{\max}$
13	544	18'400	118'500	5,074
14	541	18'500	116'000	5,064
16	544	18'400	93'700	4,971
17	488	20'500	62'400	4,795
18	495	20'200	81'000	4,908
19	490	20'400	68'900	4,837



- | | | | |
|--------|---------------------|----------------------|------------------------|
| ··· 13 | R = CH ₃ | X = ClO ₄ | Y = H |
| — 14 | R = H | X = ClO ₄ | Y = H |
| --- 16 | R = - | X = - | Y = SO ₃ Na |

Abb. 3 : VIS-Spektren der Xanthenfarbstoffe 13 , 14 und 16 in Methanol bei 25,0°C



- | | | |
|--------|----------------------------------|----------------------------------|
| ··· 17 | R ₁ = H | R ₂ = H |
| — 18 | R ₁ = CH ₃ | R ₂ = CH ₃ |
| --- 19 | R ₁ = H | R ₂ = CH ₃ |

Abb. 4 : VIS-Spektren der Acridiniumfarbstoffe 17-19 in Methanol bei 25,0°C

Tabelle 6 : Daten aus den UV-VIS-Spektren von 11, 12, 20 und 21 in Methanol, 15 in Cyclohexan, aufgenommen bei Raumtemperatur (* unter Säurezugabe)

Nr.	$\lambda_{\max}[\text{nm}]$	$1/\lambda_{\max}[\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon_{\max}[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$	$\log \epsilon_{\max}$
11	266	37'500	32'800	4,516
	237	42'200	37'700	4,576
	302	33'100	15'600	4,133
11*	237	42'200	30'800	4,488
	609	16'400	16'700	4,222
	400	25'000	1'700	3,230
	307	32'550	9'470	3,972
12	208	40'800	34'900	4,542
15	236	42'300	79'600	4,901
	306	32'700	23'200	4,365
20	212	47'100	36'100	4,557
21	232	42'750	33'100	4,519

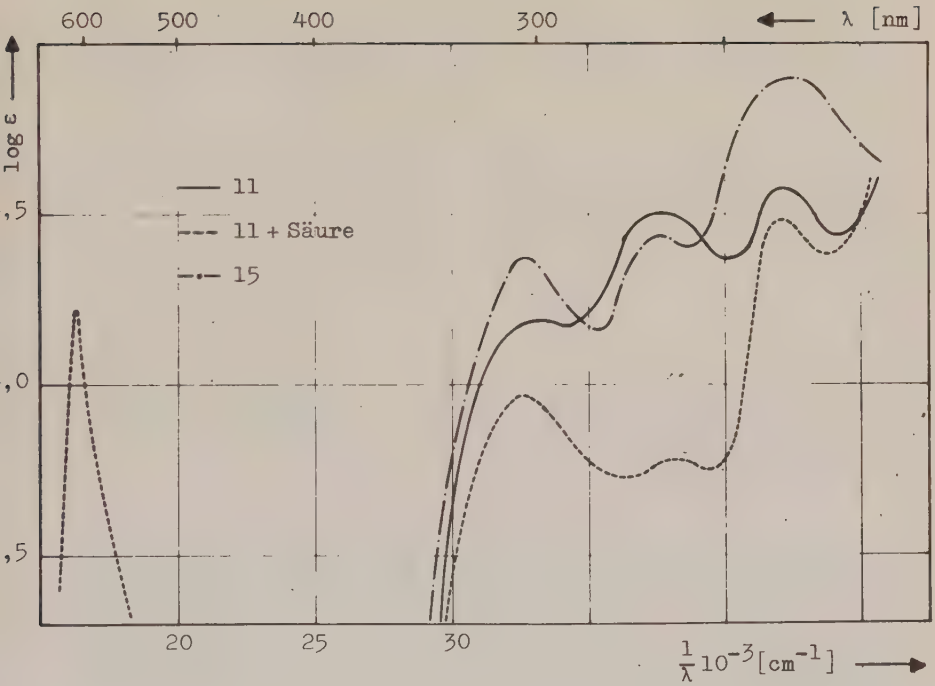


Abb. 5 : UV-Spektren der Furane 11 (Methanol) und 15 (Cyclohexan) bei 25°C
VIS-Spektrum von 11 in Methanol nach Säurezugabe

1.3.2.3. Diskussion

Vergleicht man die Spektren der Dimethylaminoxanthenfarbstoffe 13 und 14, so stellt man fest, dass die Methylgruppe in 13 einen sehr geringen bathochromen Effekt gegenüber 14 bewirkt. Die Lage der langwelligen Bande entspricht - abgesehen von geringen Lösungsmittelverschiebungen - den Angaben der Literatur [61] für das in 9-Stellung unsubstituierte Dimethylaminoxanthensystem. Daraus folgt in Übereinstimmung mit den NMR-Untersuchungen und den Betrachtungen am STUART-BRIEGLER-Kalottenmodell, dass die π -Orbitale des Naphthalinsubstituenten aus sterischen Gründen nicht mit den π -Orbitalen des chromophoren Systems in Wechselwirkung treten können. Die Ebenen der beiden Molekülhälften stehen nahezu senkrecht aufeinander. Der Substituent in 9-Stellung kann lediglich durch induktive Effekte auf den Chromophor einwirken.

Durch den induktiven Effekt der Sulfonsäuregruppen in 16 wird das zentrale Kohlenstoffatom positiviert, was nach KUHN [62] zu einer bathochromen Verschiebung führt, welche auch bei 16 beobachtet wird. Nach [62] kann man das Malachitgrün mit einem Cyaninfarbstoff mit neun Methingruppen vergleichen. Je nachdem, ob das zentrale Kohlenstoffatom positiviert oder negativiert wird, verschiebt sich das Spektrum jeweils nach kürzeren bzw. längeren Wellen.

Betrachtet man die Spektren der Acridinfarbstoffe 17-19, so findet man die erwartete sehr schwache bathochrome Verschiebung bei 19 gegenüber 17 durch Einführung einer Methylgruppe im Naphthalinsubstituenten. Die Bande von 19 ist gegenüber derjenigen von 18 deutlich hypsochrom verschoben durch den Verlust der Methylgruppe am Acridinstickstoff. Auch bei diesen Systemen können sich die π -Orbitale von Substituent und Chromophor wegen sterischer Hinderung kaum beeinflussen, d.h. die Lage der langwelligen Absorptionsbande entspricht ungefähr den in 9-Stellung unsubstituierten Acridinsystemen [63]. Für das

Acridinorange-Kation wird 494 nm in Wasser angegeben [64]. Die wesentlich kleineren ϵ -Werte in den Spektren von 17 und 19 erklären sich durch die partielle Deprotonierung des Ringstickstoffs zum neutralen Acridinderivat. Diese Gleichgewichte wurden jedoch nicht untersucht.

Das UV-Spektrum der Spiroverbindung 15 musste in Cyclohexan aufgenommen werden, da nur in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln farblose Lösungen von 15 zugänglich sind. Die Bande bei 236 nm wird dem Naphthalinsubstituenten zugeordnet. Sie tritt praktisch unverändert bei der Verbindung 11 (237 nm) sowie dem Grundkörper 24 (238 nm [65]) auf.

Die bei 266 nm liegende Bande in 11 findet man bei einer sehr ähnlichen Verbindung, dem 6,6-Bis(p-dimethylaminophenyl)-dibenzo-[b,d]pyran an derselben Stelle [12], was auf die Anilinchromophore hinweist. Erhärtet wird diese Annahme durch die Tatsache, dass mit sinkendem pH - d.h. bei Protonierung der Aminogruppen - diese Bande stark abnimmt, bzw. hypsochrom verschoben wird. Diesen Angaben entsprechen auch die Beobachtungen von SCHALLER [66] an 1,1-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2-methylisochinolin.

Wird zu einer farblosen Lösung von 11 wenig Säure zugegeben, so färbt sich die Lösung blaugrün durch Öffnung des Naphthofuranringes unter Bildung eines farbigen Carbeniumions, das dem Naphthalin grün ähnelt. Das dabei auftretende pH- und temperaturabhängige Gleichgewicht wird in den folgenden Kapiteln untersucht. Es sei hier nur auf die Lage der im sichtbaren Bereich entstehenden zwei Banden bei 400 und 609 nm hingewiesen.

Nach LEWIS und BIGELEISEN [67] erwartet man für Farbstoffe, deren Konjugationssysteme verzweigt sind, eine langwellig absorbierende x-Bande und eine im kürzerwelligen Bereich liegende y-Bande. Im Malachitgrünsystem entsteht die x-Bande aus dem Teilchromophor von Michlers Hydrolblau, die y-Bande aus den Phenylcarbenium- und Anilin-Teilchromophoren. Die drei aromatischen Ringe sind nach STUCKY [68] propellerartig angeordnet.

Beim Ersatz des Phenylrings in Malachitgrün durch den 1-Naphthylring beobachtete HALLAS [69] eine bathochrome Verschiebung beider Banden gegenüber Malachitgrün. Im Spektrum der offenen Form von 11 findet man aber eine deutliche hypsochrome Verschiebung der x- und der y-Bande. Dieser Effekt kann demnach nur durch die im Naphthalin periständig angeordnete Hydroxylgruppe bewirkt werden. Eine ähnliche hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande zeigt das p-Hydroxymalachitgrün gegenüber dem unsubstituierten Malachitgrün [70].

1.4. Ermittlung der protolytischen Gleichgewichtskonstanten der Pyran- und Furan-Systeme in 64-proz. Methanol/Wassergemischen

Weil das acido-basische Verhalten der erwähnten Farbstoffe aus Löslichkeitsgründen im wässrigen Medium nicht vermessen werden kann, wurde versucht, die Gleichgewichtskonstanten in organisch-wässrigem Medium zu ermitteln. Die Wahl der Bedingungen wird in Kapitel 1.4.2. ausführlich erläutert.

1.4.1. Anwendung thermodynamischer Beziehungen auf die vorliegenden Systeme

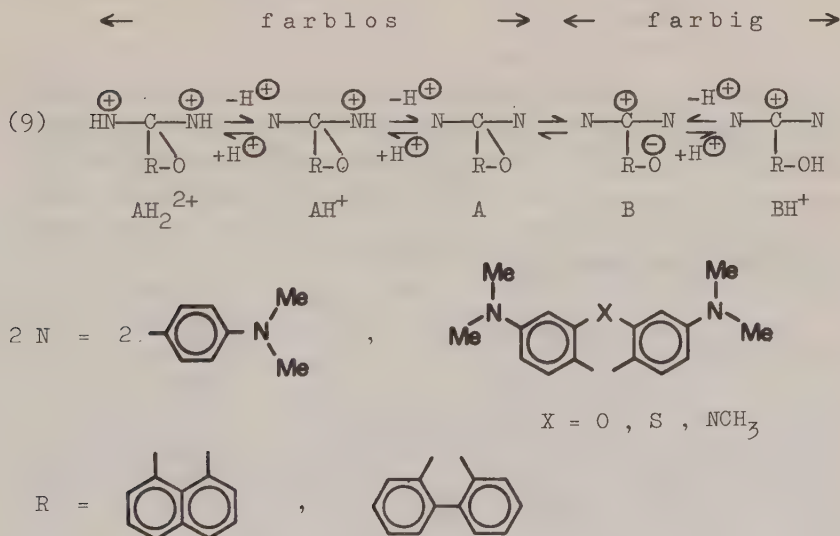
Das Verhalten der untersuchten Farbstoffe in Lösungen unterschiedlicher H^+ -Ionenkonzentration deutete auf Gleichgewichte zwischen verschiedenen farblosen und farbigen Formen hin.

Am Beispiel des "Naphthalingrüns" $11BH^+$ lassen sich die beobachteten Phänomene qualitativ wie folgt beschreiben: 11 ergibt bei pH 1 eine farblose Lösung, die sich mit zunehmendem

pH blaugrün färbt. Bei ca. pH 3 durchläuft die Extinktion der blaugrünen Lösung ein Maximum, das bei weiterem Ansteigen des pH wieder abgebaut wird; bei pH 6 ist die Lösung wieder nahezu farblos.

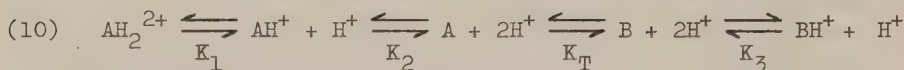
Im Gegensatz zu vielen Farbstoffen vom Typ des Malachitgrüns können im betrachteten pH-Bereich keine gelben oder roten, mehrfach protonierten Farbsalze festgestellt werden. Auch das meist über pH 7 auftretende Carbinol ist nicht nachweisbar. Man isoliert das ringgeschlossene Furan 11. Zur quantitativen Untersuchung kann deshalb ein vereinfachtes Gleichgewichtssystem angenommen werden.

Alle betrachteten Farbstoffe können im Protolysenschema (9) zusammengefasst werden:



Schema (9) gilt für das pH-Gebiet von 1-13. Kinetische Messungen von HELLRUNG [71] haben die Annahme bestätigt, dass zuerst die Ringöffnung von A nach B erfolgt. Erst dann wird der Sauerstoff protoniert.

Für die Ableitung der Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes wird Schema (10) herangezogen:



Die einzelnen Konstanten des Protolysenschemas (10) werden dabei wie folgt definiert:

$$(11) \quad K_1 = \frac{[\text{AH}^+][\text{H}^+]}{[\text{AH}_2^{2+}]} \quad K_2 = \frac{[\text{A}][\text{H}^+]}{[\text{AH}^+]} \quad (12)$$

$$(13) \quad K_3 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \quad K_T = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} \quad (14)$$

Da die gekoppelten Gleichgewichte durch spektrophotometrische Extinktionsmessungen im sichtbaren Spektralbereich untersucht werden, interessiert vor allem die Gleichgewichtskonzentration der farbigen Spezies $[\text{BH}^+]$. Die Gleichgewichtskonzentrationen der übrigen Formen in den Gleichungen (11) - (14) werden deshalb durch $[\text{BH}^+]$ ausgedrückt:

$$(11a) \quad [\text{AH}_2^{2+}] = \frac{K_3[\text{BH}^+][\text{H}^+]}{K_1 K_2 K_T} \quad [\text{AH}^+] = \frac{K_3[\text{BH}^+]}{K_2 K_T} \quad (12a)$$

$$(13a) \quad [\text{B}] = \frac{K_3[\text{BH}^+]}{[\text{H}^+]} \quad [\text{A}] = \frac{K_3[\text{BH}^+]}{K_T[\text{H}^+]} \quad (14a)$$

Eine weitere Bestimmungsgleichung (15) folgt aus der Tatsache, dass die Summe der Gleichgewichtskonzentrationen gleich der Gesamtkonzentration C_{tot} sein muss.

$$(15) \quad C_{\text{tot.}} = [\text{AH}_2^{2+}] + [\text{AH}^+] + [\text{A}] + [\text{B}] + [\text{BH}^+]$$

Setzt man (11a) - (14a) in (15) ein, folgt (16) :

$$(16) \quad [\text{BH}^+] = \frac{C_{\text{tot.}}}{\left[1 + \frac{K_3}{[\text{H}^+]} \left(1 + \frac{1}{K_T} \right) + \frac{K_3}{K_T K_2} + \frac{K_3 [\text{H}^+]}{K_1 K_2 K_T} \right]}$$

Es sei vorweggenommen, dass die Gleichung (16) für bestimmte Spezialfälle bei sehr hohem pH durch Vernachlässigung einiger Glieder so vereinfacht werden kann, dass mit den experimentell gefundenen Daten die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Gleichgewichte beschrieben werden können.

Zur Berechnung der bei den Naphthalingrünfarbstoffen 11 und 12 beobachteten glockenförmigen Abhängigkeit der Extinktion vom pH müssen alle vier Konstanten einbezogen werden. Um alle mathematischen Ausdrücke beisammen zu haben, werden die notwendigen Formeln an dieser Stelle abgeleitet.

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, dass bei den Verbindungen 11 und 12 die Gleichgewichte weitgehend auf der Seite der geschlossenen Furane liegen, d.h. K_T ist viel kleiner als 1. Daraus folgt

$$\frac{1}{K_T} \gg 1, \text{ d.h. im Klammerausdruck } \left(1 + \frac{1}{K_T} \right) \text{ kann } 1 \text{ gegenüber } \frac{1}{K_T} \text{ vernachlässigt werden.}$$

Demnach setzt sich der relative Anteil der farbigen Form $X = [\text{BH}^+] / C_{\text{tot.}}$ wie folgt zusammen:

$$(17) \quad X = \left[1 + \frac{K_3}{K_T K_2} + \frac{K_3}{K_T [\text{H}^+]} + \frac{K_3 [\text{H}^+]}{K_1 K_2 K_T} \right]^{-1}$$

Da die Funktion $X=f(\text{pH})$ ein Maximum durchläuft, gilt die Maximum/Minimum-Bedingung auch für die reziproke Funktion, deren erste Ableitung gleich 0 gesetzt werden kann (18) :

$$(18) \quad 0 = - \frac{K_3}{K_T [H^+]^2} + \frac{K_3}{K_1 K_2 K_T}$$

Daraus folgt (19) :

$$(19) \quad \text{pH}_{\max} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$$

Dabei ist $\text{pH}_{\max}$ der pH beim Maximum der Glockenkurve $X=f(\text{pH})$, die durch Umformung von Gleichung (17) in (20) resultiert :

$$(20) \quad X = \left[1 + 10^{\text{p}K_2 - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 10^{\text{pH} - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T) - \text{pH}} \right]^{-1}$$

Betrachtet man (20) im Maximum, kann für $\text{pH} = \text{pH}_{\max}$ gesetzt werden :

$$(21) \quad X_{\max} = \left[1 + 10^{\text{p}K_2 - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 10^{\text{pH}_{\max} - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 10^{\frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} \right]^{-1}$$

$$(22) \quad X_{\max} = \left[1 + 10^{\text{p}K_2 - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 2 \cdot 10^{\text{pH}_{\max} - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} \right]^{-1}$$

$$(23) \quad \text{pH} = \text{pH}_{\max} + \Delta \text{pH}$$

Durch Einsatz von (23) in (20) erhält man (24) :

$$(24) \quad X = \left[1 + 10^{\text{p}K_2 - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} + 10^{\text{pH}_{\max} - (\text{p}K_3 - \text{p}K_T)} \cdot (10^{\Delta \text{pH}} + 10^{-\Delta \text{pH}}) \right]^{-1}$$

Subtrahiert man die reziproke Gleichung (22) von (24) folgt (25) :

$$(25) \quad X^{-1} - X_{\max}^{-1} = 10^{pH_{\max} - (pK_3 - pK_T)} \cdot [10^{\Delta pH} + 10^{-\Delta pH} - 2]$$

(25) wird nun umgruppiert und logarithmiert :

(26)

$$(pK_3 - pK_T) = pH_{\max} + \log (10^{\Delta pH} + 10^{-\Delta pH} - 2) - \log \left(\frac{1}{X} - \frac{1}{X_{\max}} \right)$$

Das letzte Glied der Formel (26) lässt sich durch die gemessenen Extinktionen $E_{\max}$ und E_{pH} , bzw. durch die Extinktion E_0 - für den Fall, dass der Farbstoff zu 100% in der offenen Form $[BH^+]$ vorliegen würde - ausdrücken :

$$(27) \quad X_{\max} = \frac{E_{\max}}{E_0}$$

$$X = \frac{E_{pH}}{E_0} \quad (28)$$

(29)

$$(pK_3 - pK_T) = pH_{\max} + \log (10^{\Delta pH} + 10^{-\Delta pH} - 2) - \log \left(\frac{E_0}{E_{pH}} - \frac{E_0}{E_{\max}} \right)$$

Damit liegt eine Bestimmungsgleichung für $(pK_3 - pK_T)$ vor.

pK_3 kann in guter Näherung abgeschätzt werden. Dies gilt auch für E_0 , d.h. der Extinktion der vollständig geöffneten Form $[BH^+]$.

Wird Gleichung (22) nach pK_2 aufgelöst, folgt :

$$(30) \quad \left(\frac{1}{X_{\max}} - 1 \right) = 10^{-(pK_3 - pK_T)} \cdot [10^{pK_2} + 2 \cdot 10^{pH_{\max}}]$$

$$(31) \quad 10^{pK_2} = 10^{(pK_3 - pK_T)} \cdot \left(\frac{1}{X_{\max}} - 1 \right) - 2 \cdot 10^{pH_{\max}}$$

Nach Einsetzen von (27) und Ausklammern von $10^{(pK_3 - pK_T)}$ erhält man durch Logarithmieren von (31) die Gleichung (32) :

$$(32) \quad pK_2 = (pK_3 - pK_T) + \log \left[\left(\frac{E_0}{E_{\max}} - 1 \right) - 2 \cdot 10^{pH_{\max} - (pK_3 - pK_T)} \right]$$

Damit ist auch pK_2 bestimmbar, da die Werte der Differenz $(pK_3 - pK_T)$ aus Gleichung (29) in (32) eingesetzt werden können.

Die letzte noch zu bestimmende Konstante K_1 folgt aus der Beziehung (19) :

$$(33) \quad pK_1 = 2 pH_{\max} - pK_2$$

Abschliessend sei nochmals daraufhingewiesen, dass die Gleichungen (17) - (33) nur für die Fälle gelten, in denen $\frac{1}{K_T}$ viel grösser als 1 ist.

Aus der GIBB'schen Beziehung

$$(34) \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S = - RT \ln K$$

lassen sich mit den berechneten K-Werten bei der Ionenstärke $\mu = 0,01$ die Bestimmungsgrössen ΔG , ΔH und ΔS ermitteln. Dies gilt jedoch nur unter der Vereinfachung, dass ΔH und ΔS innerhalb des Messbereichs als temperaturunabhängig betrachtet werden.

Aus (34) folgt (35) :

$$(35) \quad \ln K = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

Wird nach (35) $\ln K$ gegen $1/T$ aufgetragen, kann ΔS aus dem Ordinatenabschnitt und ΔH aus der Steigung der Geraden ermittelt werden.

Im Anschluss an die in diesem Kapitel abgeleiteten Gleichungen ist es erforderlich, Grenzfälle zu diskutieren, d.h. jene Bedingungen abzuschätzen, die entweder zu S-förmigen oder glockenförmigen Extinktions/pH-Profilen führen. Dazu dient die Abbildung 6.

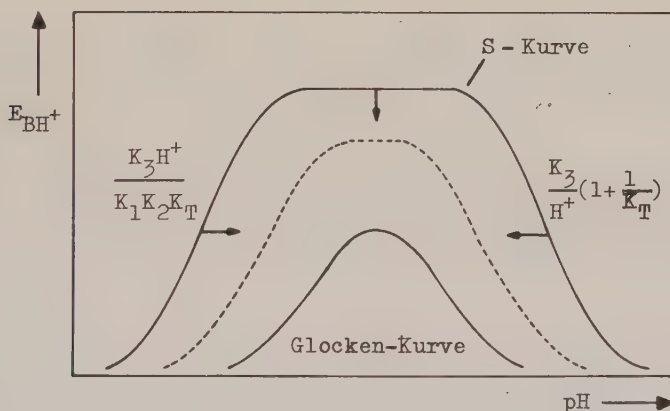


Abb. 6 : Schematische Extinktions/pH - Profile

Die relative Konzentration der farbigen Form $X = \frac{[BH^+]}{C_{tot}}$ folgt aus der allgemeinen Gleichung (16a)

$$(16a) \quad X = \left[1 + \frac{K_3}{K_2 K_T} + \frac{K_3}{H^+} \left(1 + \frac{1}{K_T} \right) + \frac{H^+ K_3}{K_1 K_2 K_T} \right]^{-1}$$

Wie aus experimentellen Messungen hervorgeht, können für alle hier betrachteten Farbstoffsysteme dieselben Konstanten K_1 , K_2 und K_3 eingesetzt werden, da sie sich für verschiedene Systeme jeweils nur um ca. eine pK-Einheit unterscheiden, K_T

aber von 70 bis 10^{-8} variiert. Zur numerischen Abschätzung des Uebergangs der S- in die Glockenkurve werden folgende aus den experimentellen Werten vereinfachte pK-Werte angenommen:

$$pK_1 = 3 \pm 1$$

$$pK_2 = 4 \pm 1$$

$$pK_3 = 11 \pm 1$$

Das Kriterium für den Uebergang vom S- zum glockenförmigen Extinktions/pH-Profil ist die Absenkung des Plateaus zwischen den beiden S-förmigen Flanken in Abb. 6.

Wird K_T klein, nimmt $\frac{K_3}{K_2 K_T}$ zu und X nimmt ab. Zusätzlich wachsen die Glieder $\frac{K_3}{K_T}$ und $\frac{K_3}{K_1 K_2 K_T}$ proportional zur Abnahme von K_T an, d.h. die beiden S-förmigen Flanken der Kurve verschieben sich in Pfeilrichtung (vgl. Abb. 6). Mit der Abnahme von K_T senkt sich auch das Plateau ab, so dass mit abnehmendem K_T ein allmählicher Uebergang zur Glockenkurve stattfindet.

Der Uebergang findet für K_T -Werte zwischen 1 und 10^{-8} statt. Geht K_T gegen 1 resultiert ein S-förmiges Profil. K_T -Werte zwischen 10^{-5} und 10^{-6} liegen im Uebergangsbereich, während für K_T -Werte, die kleiner als 10^{-6} sind, die Glockenkurve entsteht.

1.4.2. Kryochromie-Effekte in einfachen und gekoppelten Farbstoffgleichgewichten

Unter der phänomenologischen Definition der Kryochromie versteht man die reversible Farbänderung eines Systems unter Farbvertiefung bei Erniedrigung der Temperatur. Das Kryochromiephänomen kann dabei auf einfachen oder gekoppelten Gleichgewichten beruhen. Es werden hier kurz die Bedingungen diskutiert, die zur Beobachtung des Kryochromie-Effektes führen. Die in

den folgenden Kapiteln dargestellten Messergebnisse bestätigen diese Vorstellung.

Für das einfache, pH-unabhängige Gleichgewicht zwischen den farblosen und farbigen Tautomeren A und B, das nur durch K_T charakterisiert wird, gelten (14) und (36):

$$(14) \quad K_T = \frac{[B]}{[A]} \quad \log \frac{[B]}{[A_0] - [B]} = -pK_T \quad (36)$$

Soll nun der Anteil der farbigen Form [B] mit abnehmender Temperatur zunehmen, so folgt, dass pK_T ebenfalls abnehmen muss. Die Beziehung zur Umwandlungsenthalpie ΔH und Entropie ΔS folgt aus Gleichung (37), die in Abb. 7 schematisch dargestellt ist.

$$(37) \quad \log \frac{[B]}{[A_0] - [B]} = -pK_T = -\frac{\Delta H}{2,3 R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2,3 R}$$

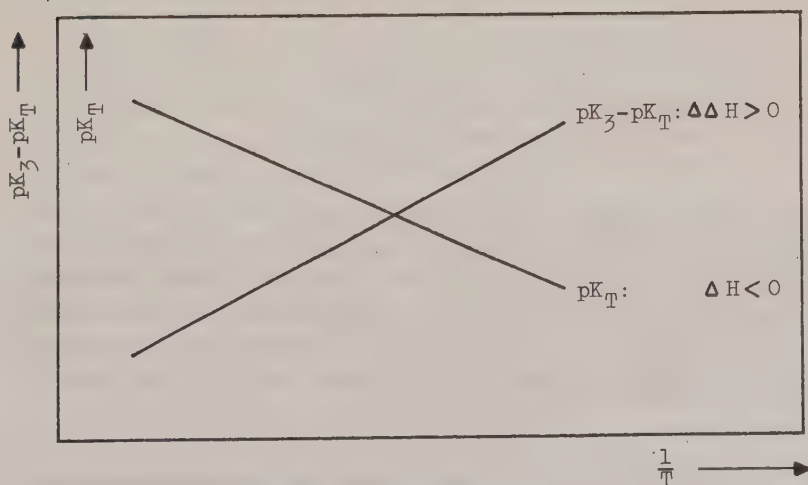
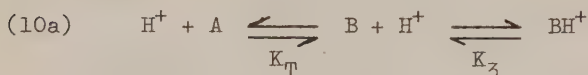


Abb. 7: Schematische Darstellung der Gleichungen (37) und (40)

Die notwendige Kryochromiebedingung für das einfache, pH-unabhängige Gleichgewicht (14) folgt aus (37): Die Umwandlungsenthalpie ΔH muss negative Werte haben.

Für die gekoppelten pH-abhängigen Gleichgewichte liegen die Verhältnisse etwas anders. Aus dem vereinfachten Schema (10a) werden (38), (39) und (40) abgeleitet:



$$(38) \quad K'_Z = \frac{K_Z}{K_T} = \frac{[A][H^+]}{[BH^+]}$$

$$(39) \quad \log \frac{[BH^+]}{[A_0] - [BH^+] - [B]} = (pK_Z - pK_T) - pH$$

$$(40) \quad \log \frac{[BH^+]}{[A_0] - [BH^+] - [B]} = (pK_Z - pK_T) - pH = \frac{\Delta \Delta H}{2,3R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta \Delta S}{2,3R} - pH$$

$$\Delta \Delta H = \Delta H_Z - \Delta H_T$$

$$\Delta \Delta S = \Delta S_Z - \Delta S_T$$

Wenn für die gekoppelten Gleichgewichte (10a) K_T klein ist, wird eine Farbvertiefung bei abnehmender Temperatur und konstantem pH vor allem durch die Zunahme der farbigen Form $[BH^+]$ bewirkt. Nach Abb. 7 und (40) beobachtet man den Kryochromie-Effekt bei den gekoppelten Gleichgewichten dann, wenn bei abnehmender Temperatur $pK_Z - pK_T$ zunimmt, d.h. für positive $\Delta \Delta H$ -Werte.

Die Gleichungen (37) und (40) liefern die notwendigen Bedingungen, die zur Beobachtung des Kryochromie-Effektes führen. Die Lage der betrachteten Gleichgewichte wird jedoch auch von ΔS und $\Delta \Delta S$ mitbestimmt.

Aus der GIBB'schen Beziehung (34) folgen (41), (42) und (42a):

$$(41) \quad pK = \frac{\Delta G}{2,3RT} = \frac{\Delta H}{2,3RT} - \frac{\Delta S}{2,3R}$$

$$(42) \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} - 2,3 R pK$$

$$(42a) \quad \Delta \Delta S = \frac{\Delta \Delta H}{T} - 2,3 R (pK_3 - pK_T)$$

Aus den Gleichungen (42) und (42a) geht hervor, dass ΔS bzw. $\Delta \Delta S$ einen bestimmten Wert erreichen muss, der durch die Grösse ΔH bzw. $\Delta \Delta H$ und die pK -Werte vorgegeben ist, um einen Kryochromieeffekt zu erreichen.

1.4.3. Methodik

Zur Untersuchung des acido-basischen Verhaltens der Farbstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die spektralphotometrische pK -Bestimmungsmethode [72] gewählt, weil damit noch quantitative Bestimmungen in $10^{-6}M$ Lösungen möglich sind.

Aus der Literatur [73][74] ist bekannt, dass sich Absorptionsbanden, die an der Grenze zwischen UV und VIS liegen, durch Temperaturerhöhung verändern und so einen Thermochromie-Effekt hervorrufen können. Wie GIBSON [75] u. Mitarbeiter zeigen konnten, ist die Abflachung und Verbreiterung der Absorptionsbande bei höherer Temperatur auf eine unterschiedliche Besetzung der vibratorischen Energieniveaux im Grundzustand zurückzuführen. Da weiterhin bekannt ist, dass die Lage der Absorptionsbanden bei polaren Verbindungen stark vom Lösungsmittel abhängig ist, und SCHEPPHARD [76] nachwies, dass eine Variation der Temperatur

das Lösungsmittel beeinflusst (z.B. die Dielektrizitätskonstante [77]) kann auch so eine Verschiebung der Absorptionsbande bewirkt werden.

Vorversuche haben aber gezeigt, dass keine messbare Ueberlagerung mit diesen physikalischen Effekten auftritt. Die gemessenen variablen Extinktionswerte bei einer analytischen Wellenlänge sind nur auf die Verschiebung von chemischen Gleichgewichten unter Einwirkung äusserer Parameter (pH, Temperatur) zurückzuführen.

Da die zu bestimmenden Gleichgewichte der verschiedenen Farbstoffe untereinander verglichen werden sollten, musste ein für alle Systeme einheitliches Medium gefunden werden. Bei der Auswahl des Lösungsmittels galt es folgende Bedingungen, die aus Vorversuchen ermittelt worden sind, zu berücksichtigen:

- a) ausreichende Löslichkeit für die Farbstoffe
- b) optische Durchlässigkeit von 650 - 210 nm
- c) Verhinderung von Assoziaten
- d) möglichst geringe physikalische Änderungen im gewählten Temperaturbereich
- e) definierte pH-Werte
- f) konstante Ionenstärke

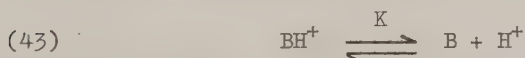
Als Kompromiss wurde ein Gemisch aus 64 Gewichtsprozent Methanol und 36 Gewichtsprozent Wasser gewählt.

Nach FEICHTMAYR [78] sind in wässrig-alkoholischen Lösungen Kontaktionenpaare auszuschliessen. Dies gilt jedoch nicht für die Bildung von Dimeren. Die Konzentrationen wurden deshalb so gewählt, dass das LAMBERT-BEER'sche Gesetz innerhalb einer Zehnerpotenz erfüllt ist. Leider können die in diesem Gemisch bestimmten pH-Werte nicht ohne weiteres mit der nur in Wasser definierten pH-Skala verglichen werden. Die pK-Werte der wichtigsten Modellverbindungen sind deshalb ebenfalls in diesem Gemisch bestimmt worden.

BATES [79] und DE LIGNY [80] haben sich in mehreren Publikationen mit der pH-Messung in binären Systemen, vorwiegend jedoch in alkohol-wässrigen Medien befasst. Vergleiche zwischen pK-Werten, die in reinem Wasser und in den Gemischen bestimmt worden sind, scheinen auch heute noch problematisch. Jedenfalls erfordern exakte $p_{aH^+}^*$ -Bestimmungen aufwendige EMK-Messungen mit Hilfe von Messbrücken, wobei auch mit diesen komplizierten Messanordnungen noch erhebliche Abweichungen auftreten können.

Trotzdem lassen sich mit der Glaselektrode auf einfache Weise pH-Messungen in Alkohol/Wasser durchführen [81][82], die auch zu Vergleichszwecken herangezogen werden können. Erschwert wurde das Problem noch dadurch, dass die pH-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen waren. GELSEMA und DE LIGNY [83] haben gezeigt, dass man ohne grossen Fehler das pH-Meter gegen wässrige Standardpufferlösungen eichen und die auftretende Potentialdifferenz zwischen Wasser und dem Gemisch durch einen Korrekturfaktor δ berücksichtigen kann. Die tatsächliche H^+ -Ionenaktivität p_{aH^+} ergibt sich somit aus dem abgelesenen pH-Wert minus δ . Für 64 % Methanol / 36 % Wasser beträgt $\delta_{25^\circ} = 0,22$ pK-Einheiten.

Betrachtet man das Gleichgewicht



unter Voraussetzung der Bedingung

$$(44) \quad E_\lambda = \epsilon^\lambda \cdot c \cdot d$$

so folgt daraus

$$(45) \quad pK = pH + \log \frac{E^\lambda - E_B^\lambda}{E_{BH^+}^\lambda - E^\lambda}$$

Misst man die Extinktion E^λ bei verschiedenen Temperaturen, kann die Dichteänderung dadurch berücksichtigt werden, dass die Referenzbanden $E_{BH^+}^\lambda$ und E_B^λ ebenfalls bei denselben Temperaturen gemessen werden.

Nachdem Methode und Medium festgelegt worden waren, musste ein Temperaturbereich gewählt werden, der deutliche Messeffekte zeigt, ohne jedoch die physikalischen Eigenschaften des Mediums wesentlich zu verändern und ohne die pH-Bestimmung zusätzlich zu erschweren. Als optimal erwies sich der Bereich von 15-45°C.

Die Auswahl und Zusammensetzung der Puffer erfolgte aus der von PERRIN [98] speziell für spektrophotometrische pK-Bestimmungen entwickelten Pufferreihe. Diese Puffer haben den grossen Vorteil, dass sie im Messbereich optisch transparent sind und eine konstante Ionenstärke von $\mu = 0,01$ aufweisen. Die Pufferkapazität ist trotz der kleinen Ionenstärke ausreichend, weil die zu messenden Farbstoffe in Konzentrationen von 10^{-5} mol/l eingesetzt werden.

1.4.4. pK*-Werte der Dibenzo[bd]pyrane 5

Alle Tabellen mit den Einzelmessungen sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die daraus zu entnehmenden pK^* -, ΔH -, ΔS - und ΔG -Werte sind in Tabelle 7 (S. 78) zusammengefasst.

Aus den $pK_3'^*$ -Werten und den jeweiligen Endwerten (E_{sauer} , $E_{basisch}$) sind die S-Kurven in den folgenden Kapiteln berechnet und aufgezeichnet worden. Die mit + und $\square$ bezeichneten Messpunkte sind zur Kontrolle eingezeichnet und nach [72] nur um den $pK_3'^*$ herum angeordnet.

Die abgebildeten Glockenkurven sind aus den pK_1^* -, pK_2^* -, pK_3^* - und pK_T^* -Werten sowie der jeweiligen Konzentration ($C_{tot.}$) berechnet und aufgezeichnet worden. Die Messpunkte sind ebenfalls zur Kontrolle eingezeichnet.

1.4.4.1. pK^* -Werte von 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[6H-dibenzo[bd]pyran-6,9'-xanthen(thioxanthen)] 5
(X = O, S)

Am Beispiel 5 (X = O) soll das Vorgehen kurz skizziert werden. Durch Vormessungen nach der in [72] beschriebenen Methode bestimmt man den ungefähren $pK_3'^*$ der phenolischen Dissoziation, der für 5 (X = O) bei 7,3 liegt. Der tatsächliche pK_3^* der phenolischen Dissoziation ist experimentell nicht zugänglich, da nach (10) noch ein Tautomeriegleichgewicht überlagert ist. Es wird nun eine Messreihe in 10-12 Pufferlösungen um diesen pK_3^* -Wert gelegt. Zusätzlich müssen noch zwei Lösungen mit den Endwerten, je eine saure und eine basische dazugenommen werden. Diese ganze Reihe wird bei fünf verschiedenen Temperaturen spektrophotometrisch untersucht. Gemessen wird die Konzentration $[BH^+]$ der offenen Hydroxyform von 5 in Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH.

Abb. 8 zeigt die mit den experimentell bestimmten Werten Esauer, Ebasisch und $pK_3'^*$ gezeichneten S-förmigen Protonierungskurven. Mit zunehmender Temperatur wird der $pK_3'^*$ nach kleineren Werten verschoben.

Die logarithmische Analyse (Abb. 9) ergibt eine Gerade mit der Steigung 1. Daraus folgt, dass es sich beim gemessenen Gleichgewicht nur um einen 1-Protonenschritt handelt. Die anderen Protonierungsgleichgewichte [vgl. (10)] treten in diesem Bereich nicht in Erscheinung.

Für dieses mittlere pH-Gebiet reduziert sich die allgemeine Gleichung (16) für $K_T \ll 1$, K_1 , $K_2 \sim 10^{-4}$ bei der Halbstufe auf (46):

$$(46) \quad \frac{K_3}{[H^+]} \left(1 + \frac{1}{K_T}\right) = 1 \quad pK_3^* = pK_3'^* + \log\left(1 + \frac{1}{K_T}\right) \quad (47)$$

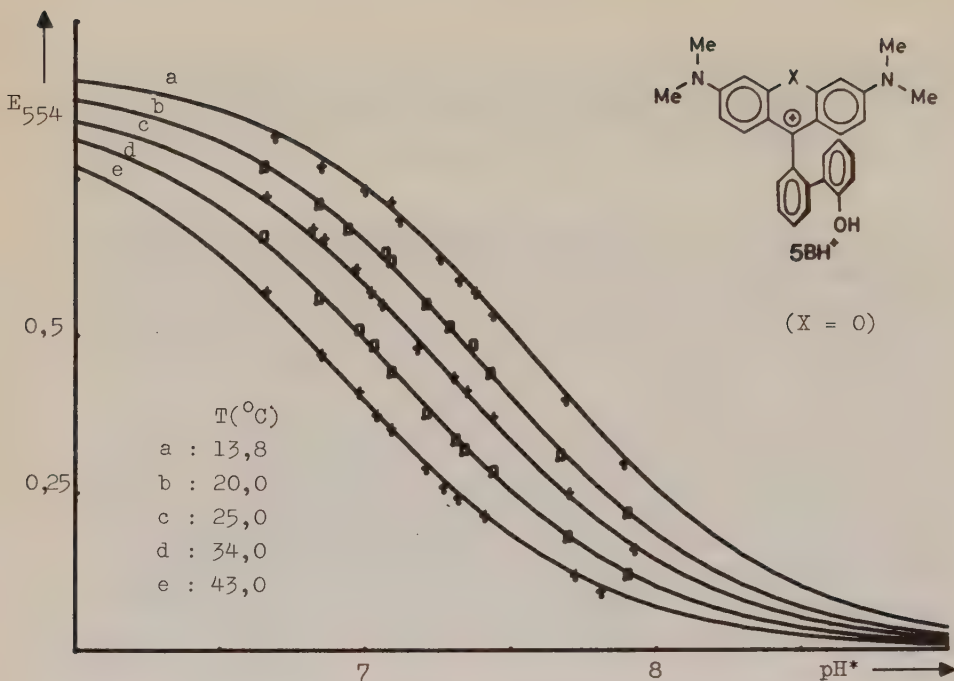


Abb. 8 : Abhängigkeit der Extinktion bei 554 nm vom pH für Verbindung $5BH^+$ ($X = O$) bei 13,8 - 43,0°C in M/W

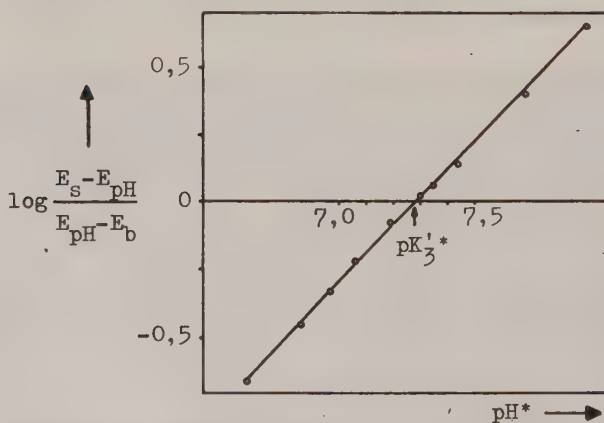


Abb. 9 : Logarithmische Analyse der S-Kurve von Verbindung $5BH^+$ ($X = O$) bei 25,0°C

Für 5 ($X = 0, S$) ist $K_T \ll 1$, sodass (47) vereinfacht werden kann:

$$(48) \quad pK'_3 = (pK_3^* - pK_T^*)$$

Experimentell wird demnach $(pK_3^* - pK_T^*)$ bestimmt. pK_T^* in Abb. 10 wurde aus dieser Differenz errechnet, indem der pK_3^* von 5 ($X = NCH_3$) eingesetzt wurde. Darauf wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

Trägt man die gefunden pK^* -Werte gegen $1/T$ auf, sollte nach (35) eine lineare Abhängigkeit resultieren (Abb. 10). Aus der Steigung der Geraden kann $\Delta\Delta H$ und aus dem Ordinatenabschnitt $\Delta\Delta S$ berechnet werden.

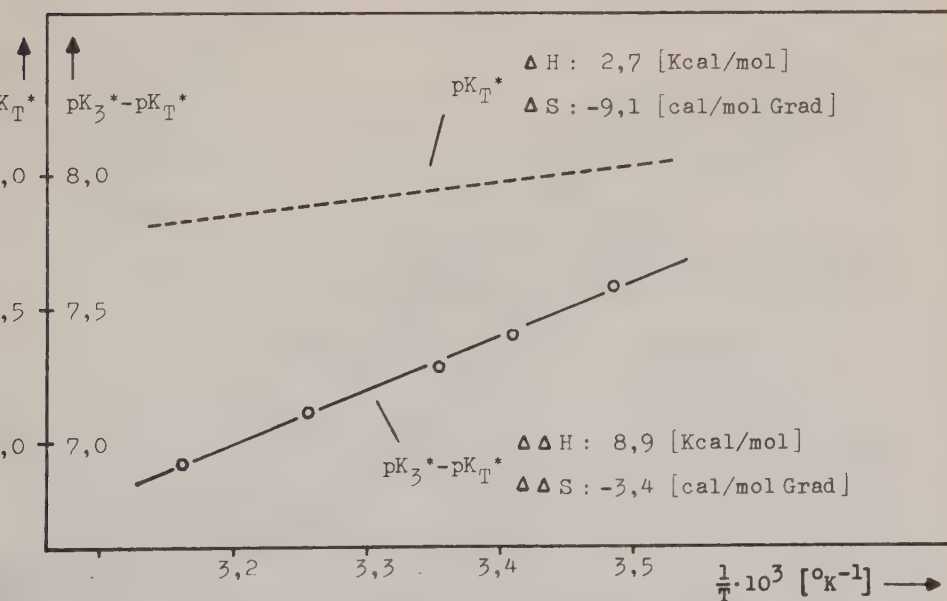


Abb. 10 : Temperaturabhängigkeit von $pK_3^* - pK_T^*$ und pK_T^* bei Verbindung 5 ($X = 0$)

Zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen die Untersuchungen am Thioxanthensystem 5 ($X = S$).

Abb. 11 zeigt die Protonierungskurven und Abb. 12 die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur.

Für die an beiden Verbindungen beobachteten Kryochromie-Effekte sind die Steigungen der Geraden in den Abb. 10 und 12 verantwortlich. Dieses Verhalten wird in Kapitel 1.6.1. im Zusammenhang mit den übrigen Verbindungen diskutiert und zu deuten versucht.

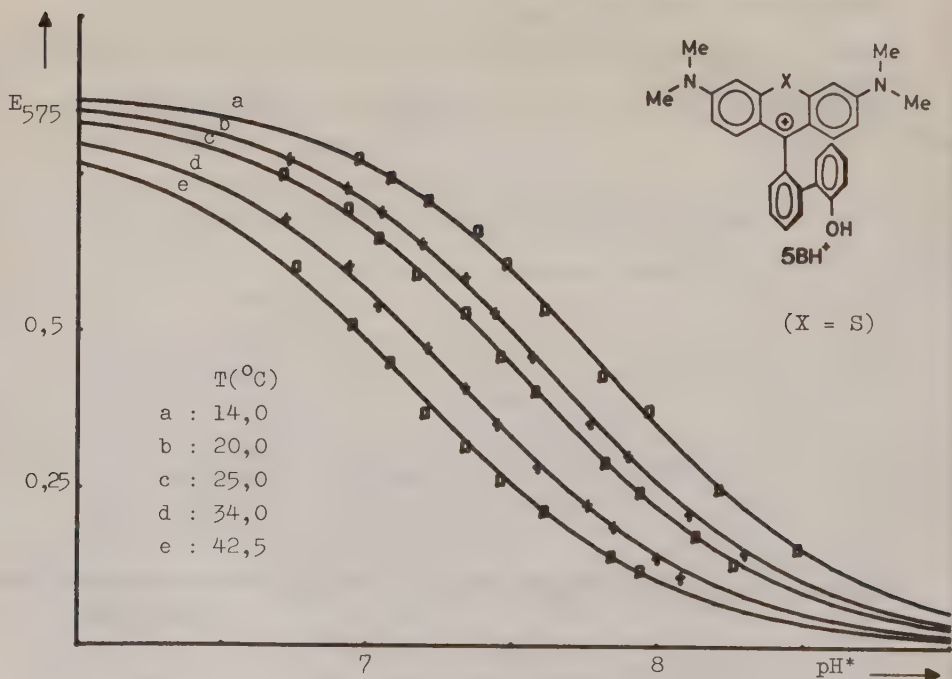


Abb. 11 : Abhängigkeit der Extinktion bei 575 nm vom pH für Verbindung 5BH⁺ ($X = S$) bei 14,0 - 42,5°C in M/W

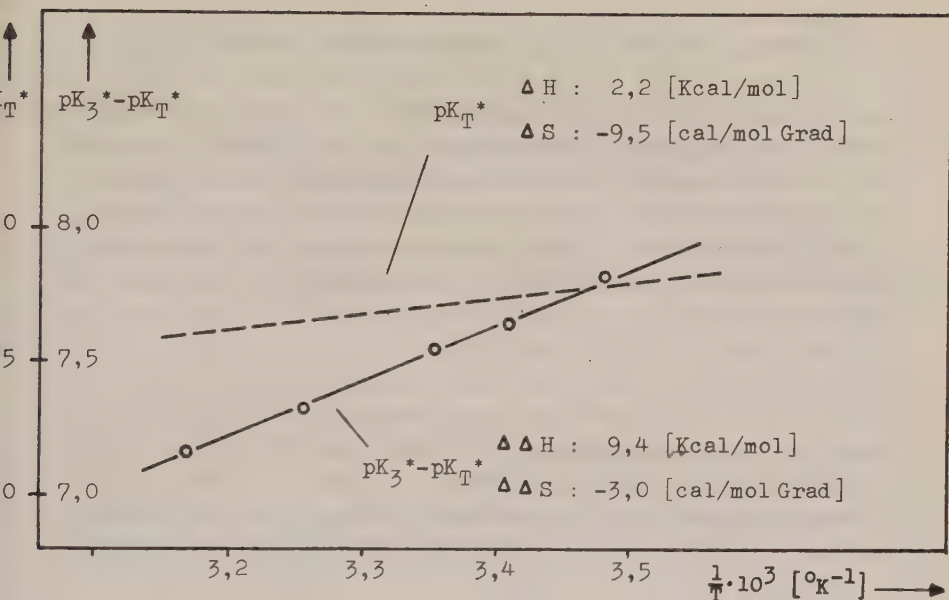


Abb. 12 : Temperaturabhängigkeit von $pK_3^* - pK_T^*$ und pK_T^* bei Verbindung 5 ($X = S$)

1.4.4.2. pK^* -Werte von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(2'-hydroxy-2-biphenyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat $5BH^+$ ($X = NCH_3$)

Im Gegensatz zu den in Kapitel 1.4.4.1. beschriebenen Verbindungen 5 ($X = O, S$), die im alkalischen Medium vorwiegend in der Spiroform 5A vorliegen, findet man hier bevorzugt die offene Betainform 5B. Daraus folgt auch schon, dass das vorgelagerte Tautomeriegleichgewicht auf die Seite der offenen Betainform 5B verschoben sein muss, d.h. K_T wird viel grösser als für 5 ($X = O, S$) sein. Vorversuche mit der spektroskopischen Puffermethode ergaben keine messbaren Extinktionsunterschiede zwischen B und BH^+ . Dabei wurde festgestellt, dass die Lösungen von 5 ($X = NCH_3$) unterhalb pH 12 stark fluoreszieren, die

Fluoreszenz aber über pH 12 kontinuierlich abnimmt.

Analog der UV-VIS-Spektroskopie sollte die Fluoreszenzmessung eines pH-abhängigen Gleichgewichts $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$, das nur von einer einfachen Protonierung bestimmt wird, bei konstanter Temperatur eine S-förmige Protonierungskurve aufweisen, falls die gemessene Grösse, in diesem Fall die Fluoreszenzintensität der Form $[BH^+]$ nur vom pH abhängt. Dabei muss die Quantenausbeute Φ_{FL} konstant bleiben. I_{FL} ist dann direkt proportional zu $[BH^+]$ (Abb. 13).

Auch hier wird experimentell ein zusammengesetzter pK_3^* gemessen. Im betrachteten Puffergebiet um pH 12 reduziert sich wiederum die allgemeine Gleichung (16) auf (47). Um pK_3^* zu berechnen, muss pK_T^* bekannt sein, d.h. es sollte ein Weg gefunden werden, um K_T^* unabhängig von K_3^* zu bestimmen.

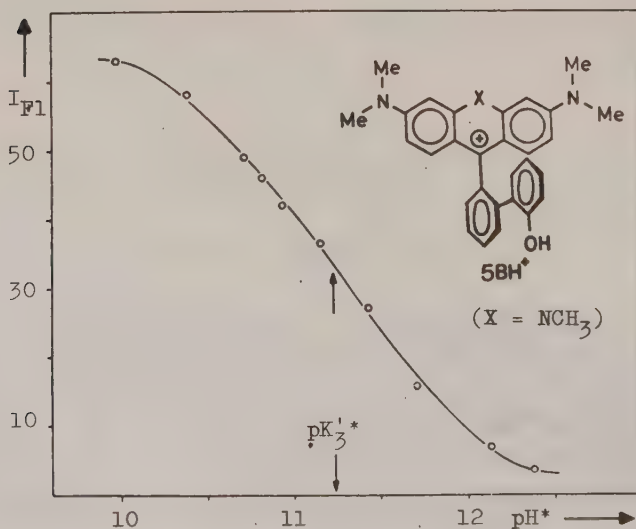


Abb. 13 : Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom pH für Verbindung $5BH^+$ ($X = NCH_3$) bei $22,8^\circ C$ in M/W

Im stark alkalischen Medium über pH 13 ist die Hydroxygruppe vollständig deprotoniert. Es tritt nur noch das Tautomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ in Erscheinung. Misst man hier das Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Temperatur, lässt sich nach (14) K_T^* bestimmen, z.B. ist K_T^* bei $22,8^\circ\text{C} = 7.18$. In Kapitel 1.4.5.1. wird noch näher auf diese Methode eingegangen. Der auf diese Weise ermittelte pK_T^* wird in (47) eingesetzt. Daraus ergibt sich dann die phenolische Dissoziationskonstante K_Z^* bei $22,8^\circ\text{C} = 10^{-11,28}$.

Der ebenfalls spektroskopisch bestimmte pK des 2-Hydroxybiphenyls in Wasser beträgt bei Raumtemperatur 9,97 [84]. Dieselbe Messung im Methanol/Wasser-Gemisch ergibt einen pK^* -Wert von 11,71. Der um 0,4 Einheiten kleinere pK_Z^* -Wert von 5 ($X = \text{NCH}_3$) kann durch den positiv geladenen (-I)-Substituenten in 2'-Stellung erklärt werden.

Da bei den Verbindungen 5 ($X = \text{O}, \text{S}$) die Einzelkonstanten pK_Z^* und pK_T^* nicht bestimmt werden konnten, wird der bei 5 ($X = \text{NCH}_3$) ermittelte pK_Z^* -Wert in die Gleichung (48) eingesetzt. Diese Näherung ist sicher zulässig, da der Acridinsubstituent in 2'-Stellung einen relativ kleinen Einfluss auf die Hydroxygruppe in der 2-Stellung des Biphenylsystems ausübt. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich dieser Einfluss beim Übergang vom Acridin zu den Xanthen- und Thioxanthen-Systemen nicht wesentlich verändert. Die Größenordnung von K_T^* kann jedenfalls dadurch ziemlich gut abgeschätzt werden und ist in den Abb. 10 und 12 eingetragen.

Die Temperaturabhängigkeit von pK_T^* in Abb. 14 zeigt eine zu den Verbindungen 5 ($X = \text{O}, \text{S}$) entgegengesetzte Tendenz. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch der pK_T^* ab, was für kryochrome Systeme ganz den Erwartungen entspricht. Da aber bei den Pyranen 5 ($X = \text{O}, \text{S}$) mit abnehmender Temperatur ebenfalls Farbvertiefungen festgestellt worden sind, liefern die folgenden Untersuchungen an den Furanen 7 wichtiges Vergleichsmaterial.

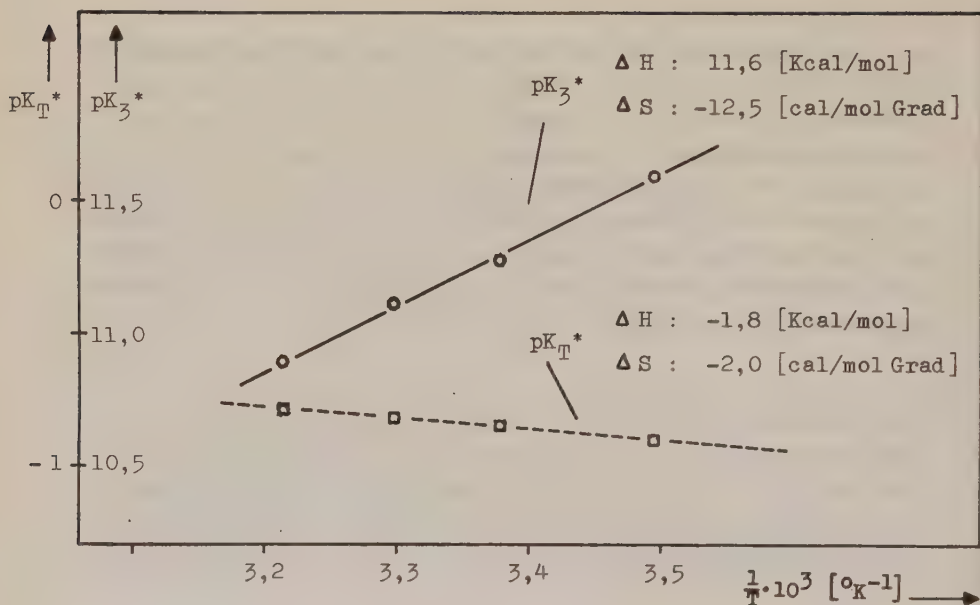


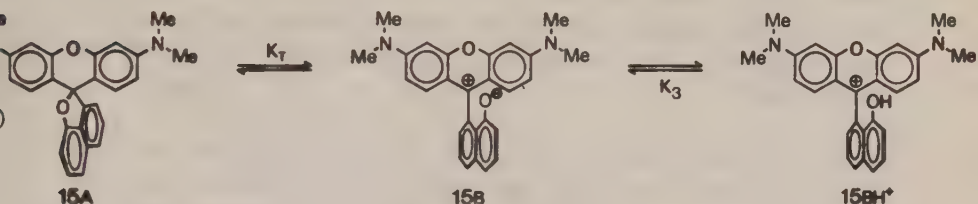
Abb. 14 : Temperaturabhängigkeit von pK_Z^* und pK_T^* bei Verbindung $5BH^+$ ($X = NCH_3$)

1.4.5. pK^* -Werte der 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-Systeme 7

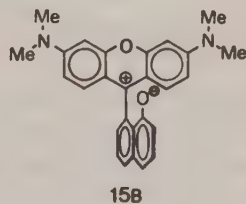
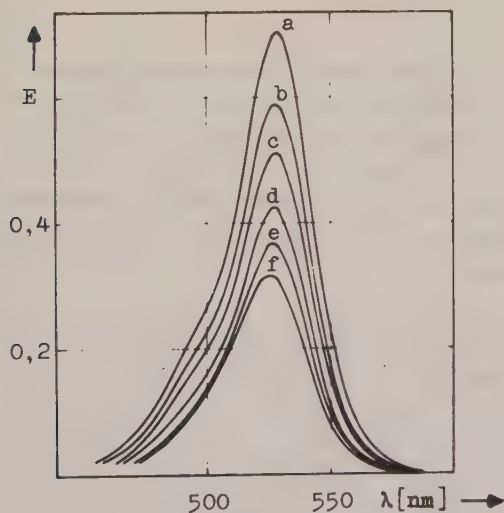
1.4.5.1. pK^* -Werte von 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]furan-2,9'-xanthen] 15 und 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,6-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

Die in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln farblose Spiroverbindung 15 kann im alkoholisch-wässrigen System auch mit konzentrierter Natronlauge nicht vollständig entfärbt werden. 15 hat jedoch den grossen Vorteil, dass in saurer Lösung bis pH 8

praktisch nur die offene Form BH^+ ($\lambda_{\max}$: 545 nm) vorliegt, während im stark alkalischen Milieu über pH 12 nur noch das Betain B ($\lambda_{\max}$: 527 nm) auftritt. Dadurch reduziert sich das allgemeine Protolysenschema (9) auf das Tautomeriegleichgewicht und das Gleichgewicht Naphthol-Naphtholat (9a):



Dass diese Vereinfachung zulässig ist, geht aus Gleichung (16) hervor, wo bei hohem pH die Glieder mit den Konstanten K_1 und K_2 vernachlässigbar klein werden, besonders da auch K_3 sehr klein ist.



$T(^{\circ}C)$
a : 11,0
b : 16,0
c : 25,0
d : 32,0
e : 40,0
f : 47,0

Abb. 15 : Temperaturabhängigkeit des VIS-Spektrums von Verbindung 15 über pH 12 in M/W

Bei pH 13 kann das Gleichgewicht zwischen der farblosen Spiroform 15A und der farbigen offenen Betainform 15B als unabhängig vom Protonierungsgleichgewicht betrachtet werden (Abb. 15).

Abb. 15 zeigt deutlich, wie dieses Gleichgewicht durch Temperaturerniedrigung auf die Seite von 15B verschoben werden kann. Dabei handelt es sich um einen vollkommen reversiblen Prozess. Durch Temperaturerhöhung wird die Spiroform 15A begünstigt.

Für die Berechnung von K_T muss man die Annahme machen, dass $\epsilon_B = \epsilon_{BH^+}$ ist, da ϵ_B nicht zugänglich ist. Dieser Schluss folgt in Analogie zu (16), wo $\epsilon_B \approx \epsilon_{BH^+}$ bestimmt werden konnte. K_T für eine bestimmte Temperatur berechnet sich aus (49):

$$(49) \quad K_T = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\epsilon_B}{\epsilon_{BH^+} - \epsilon_B}$$

Bei 25°C ergibt sich für K_T^* ein Wert von 0,325.

K_3 ist die Dissoziationskonstante des Naphtholderivates 14. Da es sich bei dieser Verbindung um ein 1-Naphthol handelt, das in 8-Stellung einen (-I)-Substituenten trägt, erwartet man in wässrigen Lösungen einen pK-Wert von ca. 9. Aus der Literatur ist bekannt, dass die pK-Werte von Säuren und Phenolen [85] in Alkohol/Wasser-Gemischen mit zunehmender Alkoholkonzentration beträchtlich ansteigen.

Experimentell zugänglich ist wiederum nur ein zusammengesetzter $pK_3'^*$, da das Dissoziationsgleichgewicht noch vom Tautomeriegleichgewicht überlagert wird. Weil die gemessenen $pK_3'^*$ -Werte über 10 liegen, gilt bei der Halbstufe wieder die vereinfachte Gleichung (47). Da K_T^* unabhängig von K_3^* ermittelt werden konnte, lässt sich aus (47) auch K_3^* berechnen. Für 25°C bestimmt man den zusammengesetzten $pK_3'^*$ zu 9,97, den tatsächlichen pK_3^* zu 10,58. Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verschiebung nach kleineren, Temperaturerniedrigung

nach grösseren Werten, wie es in Abb. 16 für die Verbindung 15 dargestellt ist.

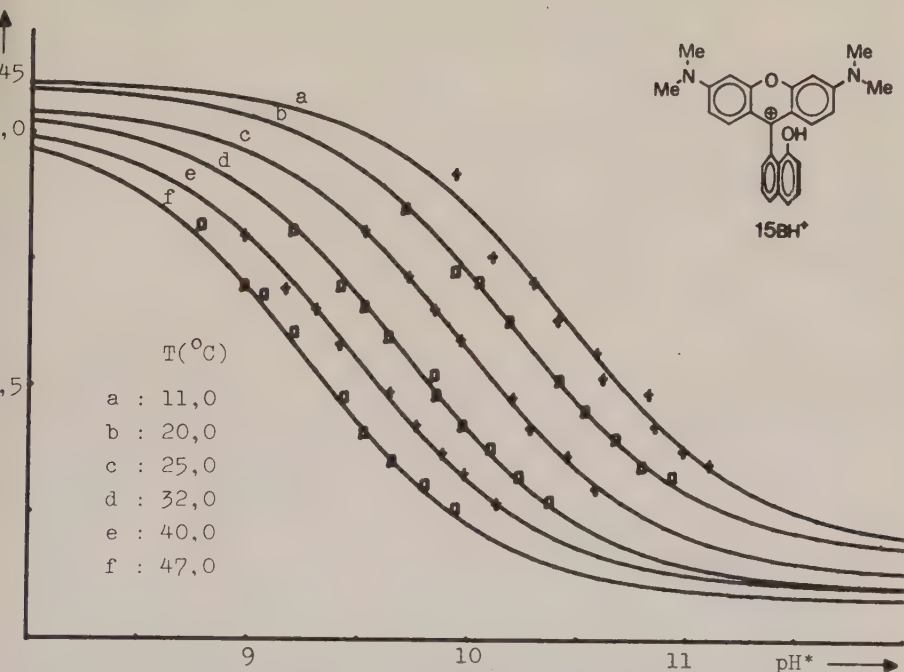


Abb. 16 : Abhängigkeit der Extinktion vom pH für Verbindung 15BH⁺ bei 11,0 - 47,0°C in M/W

In der Literatur [84] findet man für 1-Napththol in Wasser bei 25°C einen pK-Wert von 9,3. Misst man jedoch den pK^{*} im binären System Methanol/Wasser, ergibt sich für 25°C ein Wert von 10,77. Zieht man diesen Wert zum Vergleich herbei, kann man die geringe Verschiebung für 15BH⁺ um 0,2 pK-Einheiten dem positiv geladenen Substituenten in peri-Stellung zur Hydroxygruppe zuschreiben.

Trägt man die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten pK₃^{*}- und pK_T^{*}-Werte gegen 1/T auf, sollten sich nach Gleichung (35) lineare Beziehungen ergeben (Abb. 17).

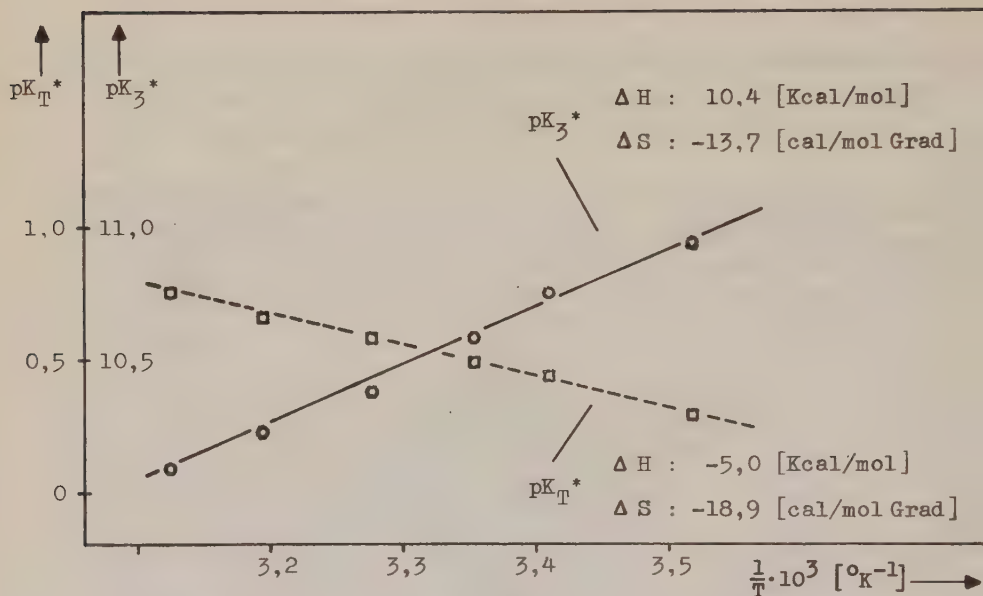


Abb. 17 : Temperaturabhängigkeit von pK_Z^* und pK_T^* bei Verbindung 15BH⁺

Gegenüber Abb. 10 fällt die negative Steigung der pK_T^* -Geraden auf. Daraus folgt, dass durch Temperaturerniedrigung das Tautomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ nach B verschoben wird.

Analog verhält sich die Verbindung 16 im Lösungsmittelgemisch, mit dem Unterschied, dass der pK_Z^* durch die ortho und para zur Hydroxygruppe angeordneten Sulfonsäuregruppen beträchtlich kleiner wird. Auch für 16 gilt der Spezialfall, dass sich bei hohem pH ein Tautomeriegleichgewicht zwischen der farblosen geschlossenen Form A und der farbigen offenen Form B nur mit sinkender Temperatur auf die Seite der farbigen Form verschiebt. Diese Erscheinung kann definitionsgemäss ebenfalls als "Kryochromie" bezeichnet werden.

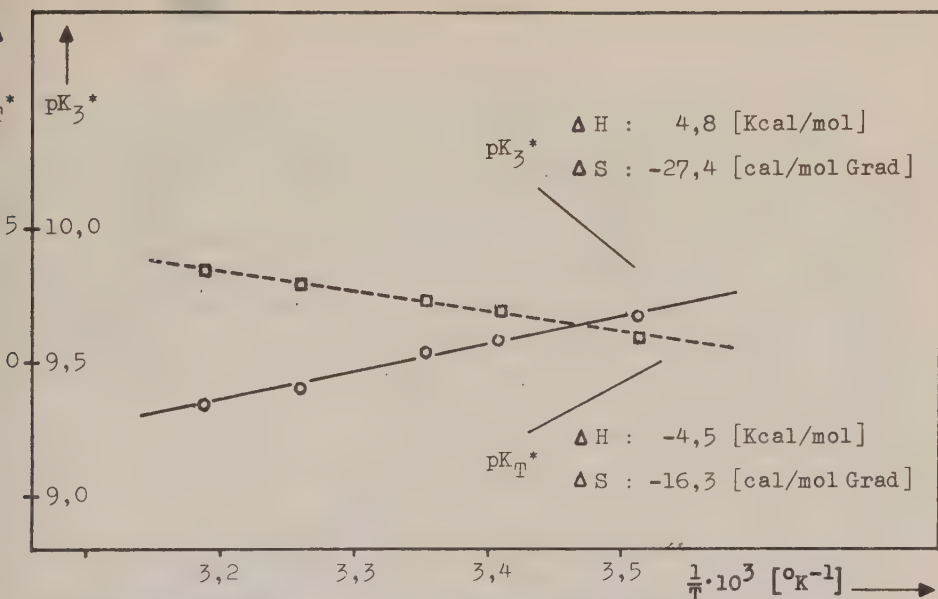


Abb. 18 : Temperaturabhängigkeit von pK_3^* und pK_T^* bei Verbindung $16BH^+$

Bezüglich der Ringöffnung - durch pK_T in den Abb. 14, 17 und 18 charakterisiert - zeigen die Verbindungen 5 ($X = NCH_3$), 15 und 16 analoges Verhalten. Für diese drei Fälle kann das Tautomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ unabhängig von den Protonierungsgleichgewichten in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Zur Abklärung, ob nun elektronische oder sterische Effekte für dieses Verhalten verantwortlich sind, liefern die Messungen an den Furanen 11 und 12 wichtige Hinweise.

1.4.5.2. pK^* -Werte von 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan 11 und 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12

Trägt man die Extinktion der offenen Form $11BH^+$ bei 609 nm gegen die entsprechenden pH-Werte auf, resultiert nicht die übliche S- sondern eine glockenförmige Kurve (Abb. 19):

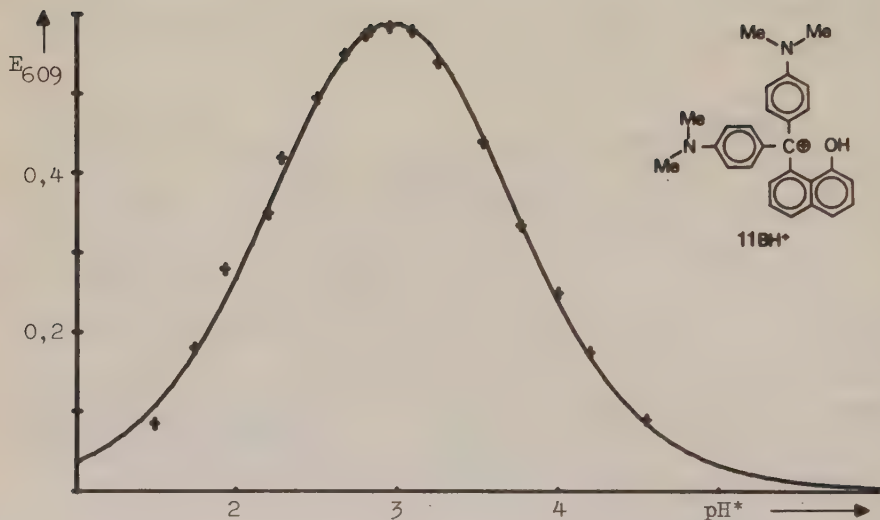


Abb. 19 : Abhängigkeit der Extinktion bei 609 nm vom pH für Verbindung 11BH⁺ bei 25,0°C in M/W

Mit + sind die Messpunkte eingetragen. Aus den experimentell bestimmten Wertepaaren E_{λ}/pH sind mit den Gleichungen (29), (32) und (33) die einzelnen Konstanten berechnet worden. Durch Einsetzen der Konstanten $pK_1^* = 2,46$, $pK_2^* = 3,47$, $pK_T^* = 7,67$, $pK_3^* = 10,58$, $C_{tot.} = 4,07 \cdot 10^{-5} M$, $\epsilon = 10^5$ in die allgemeine Gleichung (16) ist die Glockenkurve in Abb. 19 geplottet worden.

Da die Dissoziationskonstante der Hydroxygruppe K_3^* nicht bestimmt werden kann, sondern immer mit K_T^* gekoppelt erscheint, musste wie bei den Dibenzo[bd]pyran-Systemen 5 folgende Näherung getroffen werden: Der pK^* des unsubstituierten 1-Naphthols wird durch den positiven Xanthylumrest des in 8-Stellung substituierten Naphthols 15BH⁺ um ca. 0,2 Einheiten verschoben. Es ist deshalb anzunehmen, dass der Verlust des Sauerstoffs beim Uebergang vom Xanthen- zum Naphthalin grün-System praktisch

keinen Einfluss auf K_3^* ausübt. Selbst für den Fall, dass durch diese Vereinfachung ein Fehler für K_3^* von einer pK-Einheit entstehen würde, hätte dies auf die weiteren Untersuchungen keinen Einfluss, denn die experimentell ermittelte Grösse $pK_3^* - pK_T^*$ bleibt gleich. Bleibt die Differenz $pK_3^* - pK_T^*$ konstant, so muss sich bei einer Änderung von pK_3^* um eine Einheit der pK_T^* ebenfalls um denselben Betrag verschieben. Die hier beschriebene Uebernahme des pK_3^* - Wertes von 15 auf 11 dient nur der Abschätzung der Grössenordnung von K_T^* , da weder K_3^* noch K_T^* einzeln bestimmt werden können. Ob nun K_T^* in der Grössenordnung von 10^{-8} oder 10^{-7} auftritt, hat auf die in diesem Zusammenhang gemachten Betrachtungen keinen Einfluss.

Dass mehrere Gleichgewichte koppeln, zeigt auch die logarithmische Analyse der Glockenkurve in Abb. 20. Dabei kann festgestellt werden, für welchen pH-Bereich die Glockenkurve mit der S-förmigen Kurve übereinstimmt, welche dem Teilgleichgewicht $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ in (9) entspricht. Setzt man für $[B] = C_0 - [BH^+]$ in (13) ein, so erhält man

$$(50) \quad pH = pK + \log \left(\frac{C_0}{[BH^+]} - 1 \right)$$

Da ϵ_{BH^+} nicht gemessen werden kann, wird in Analogie zu ähnlichen Triphenylmethanfarbstoffen $\epsilon = 10^5$ eingesetzt. Diese Näherung muss ebenfalls zur Berechnung der Glockenkurve getroffen werden.

Wie Abb. 20 zeigt, verläuft die Protonierung von 11 bis pH 4 normal. Die Gerade weist eine Steigung von 1 auf und entspricht der S-förmigen Protonierungskurve. Ab pH 4 beginnen sich die in (9) formulierten zusätzlichen Protonierungsgleichgewichte zu überlagern. Die S-förmige Kurve geht in die Glockenkurve über. Ganz ähnliche Verhältnisse fand SCHALLER [66] für 1,1-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-2-methyl-isindolin.

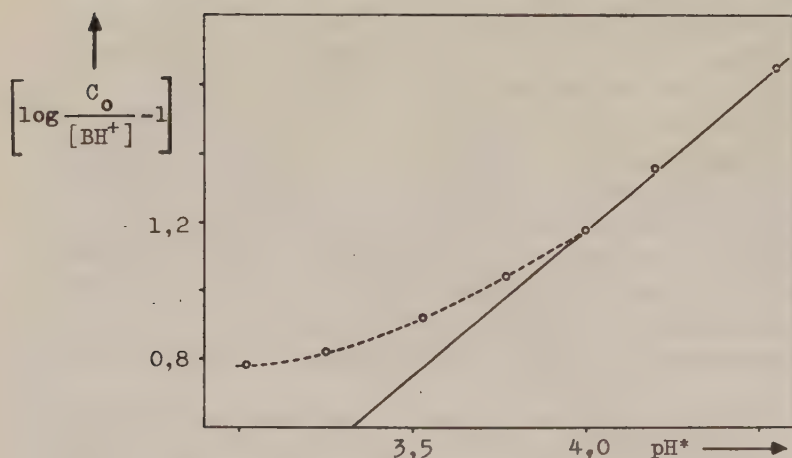


Abb. 20 : Logarithmische Analyse der Glockenkurve in
Abb. 19

Gegenüber den Farbstoffen 15 und 16 ist das Tautomeriegleichgewicht bei 11 stark auf die Seite der farblosen geschlossenen Form A verschoben.

Die Temperaturabhängigkeit der gekoppelten Gleichgewichte zeigt Abb. 21. Temperaturerhöhung bewirkt sowohl eine Zunahme des Extinktionsmaximums als auch eine Verschiebung der Maxima nach kleineren pH-Werten. Die Abnahme der pK^* -Werte bei Erhöhung der Temperatur stimmt mit den von KING [86] für kationische Säuren angegebenen Beispielen überein.

Die für die phenolischen Dissoziationskonstanten festgestellte Verschiebung beim Uebergang von Wasser zum binären System Methanol/Wasser um ca. 2 pH-Einheiten, kehrt sich für die Konstanten der Dimethylaminogruppen K_1^* und K_2^* um. Ihre pK^* -Werte werden mit zunehmender Alkoholkonzentration kleiner. Der von BACARELLA [87] bestimmte pK^* -Wert für das N,N-Dimethylanilinium-Ion in 80 Vol. % Methanol/Wasser liegt mit 3,8 unge-

fähr in derselben Größenordnung wie pK_2^* für 11. Die positive Ladung einer Dimethylaminogruppe in 11 kann die Basizität der zweiten Dimethylaminogruppe um ca. 1 pK-Einheit reduzieren. Für das erste Gleichgewicht $AH_2^{2+} \rightleftharpoons AH^+ + H^+$ werden pK_1^* -Werte von 2,5 gefunden.

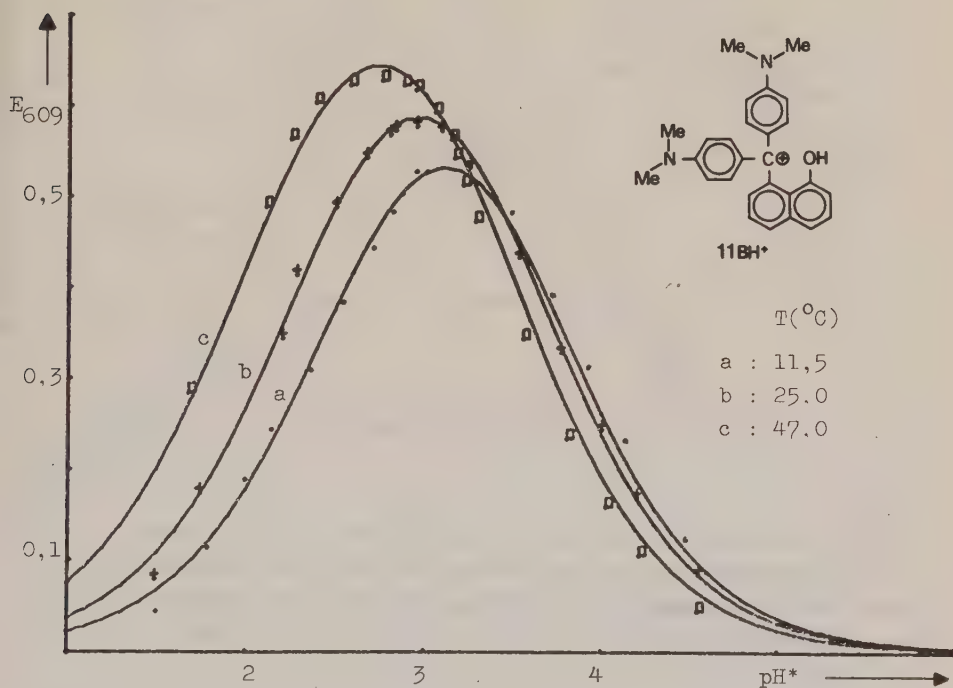


Abb. 21 : Abhängigkeit der Extinktion bei 609 nm vom pH für Verbindung 11BH⁺ bei 11,5 - 47,0°C in M/W

Abb. 22 zeigt die nach Gleichung (35) erwartete lineare Abhängigkeit der experimentell bestimmten Konstanten von $1/T$. pK_1^* , pK_2^* und $pK_3^* - pK_T^*$ sind gegen $1/T$ aufgetragen. Die gefundenen ΔH - und ΔS -Werte werden in Kapitel 1.6. diskutiert.

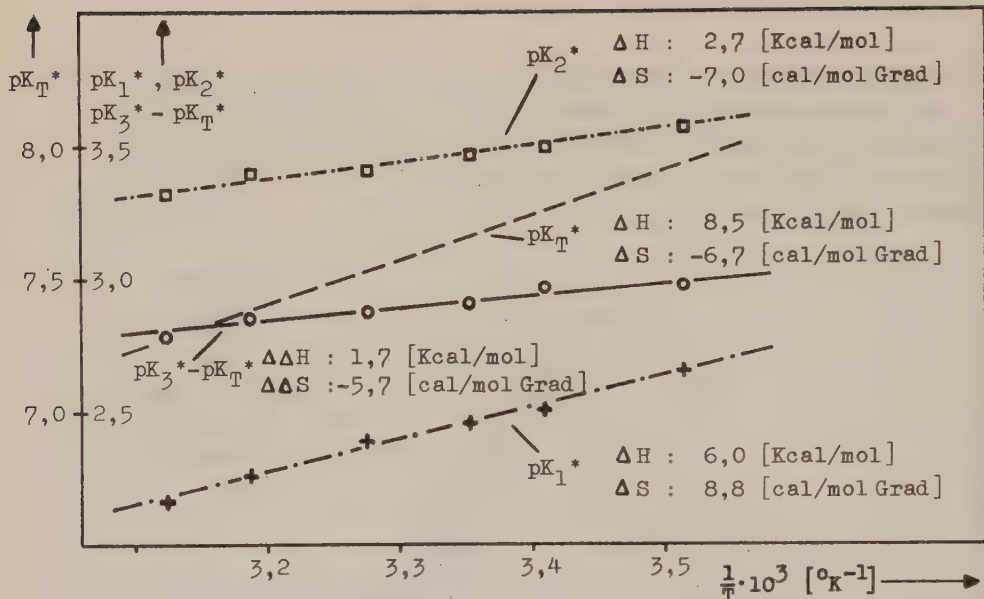


Abb. 22 : Temperaturabhängigkeit von pK_1^* , pK_2^* , $pK_3^* - pK_T^*$ und pK_T^* bei Verbindung 11BH⁺

Eine geringere Verschiebung der Maximalabsorption mit zunehmender Temperatur zeigt Verbindung 12. Um so ausgeprägter ist dafür der scheinbare Thermochromie-Effekt in den gekoppelten Gleichgewichten (Abb. 23). Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Konzentration von 12 zehnmal grösser ist als für 11 (vgl. Tab. 15).

Auch bei 12 ist nur die Differenz $pK_3^* - pK_T^*$ experimentell zugänglich. Der pK_3^* wird - analog wie bei 5 (X = O, S) und 11 - zur Abschätzung von K_T^* von der ebenfalls zwei Sulfonsäuregruppen enthaltenden Verbindung 16 übernommen.

Der für die Ringöffnung massgebende pK_T^* zeigt in Abb. 22 und 24 die gleiche Tendenz wie sie schon für die Verbindungen 5 (X = O, S) festgestellt worden ist. Mit sinkender Temperatur steigt der pK_T^* , d.h. K_T^* nimmt ab und das Tautomeriegleichgewicht verschiebt sich nach der geschlossenen Form A.

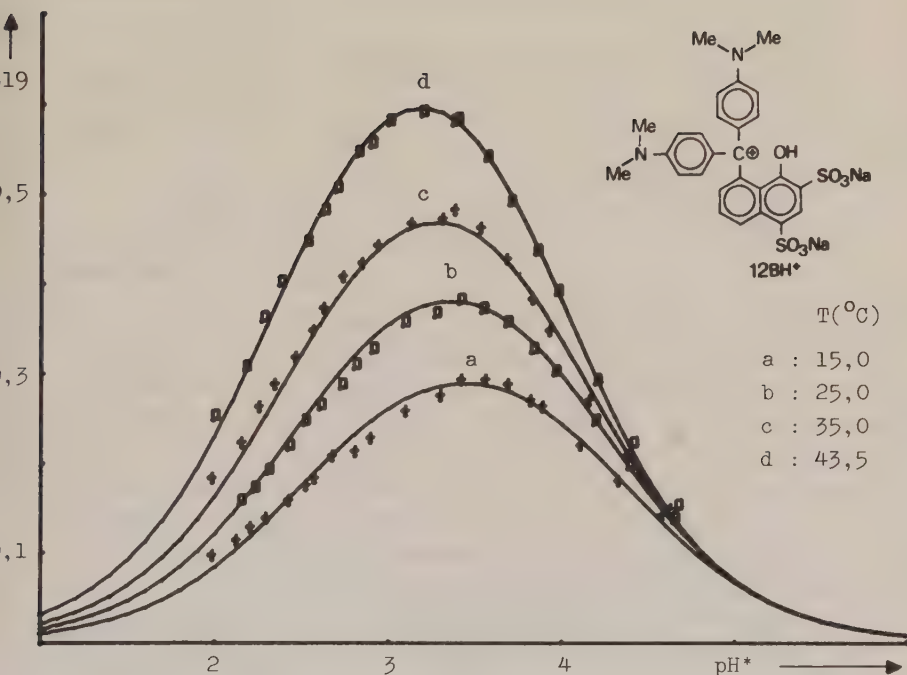


Abb. 23 : Abhängigkeit der Extinktion bei 619 nm vom pH für Verbindung 12BH⁺ bei 15,0-43,5°C in M/W

Zeigten die gekoppelten Gleichgewichte der Pyrane 5 (X = 0, S) negativ thermochromes Verhalten, so stellt man für 11 und 12 positive Thermochromie fest, was auf die Ueberlagerung von mindestens vier gekoppelten Gleichgewichten zurückzuführen ist.

Wie aus Abb. 22 folgt, ist vor allem die Temperaturabhängigkeit von pK_1^* für den Thermochromie-Effekt von 11 verantwortlich. Da sich pK_2^* und $pK_3^* - pK_T^*$ ungefähr gleich mit der Temperatur ändern, bleibt der Ausdruck $K_3/K_T K_2$ konstant. Nach Gleichung (17) führt ein mit abnehmender Temperatur zunehmender pK_1^* -Wert zu abnehmenden X-Werten.

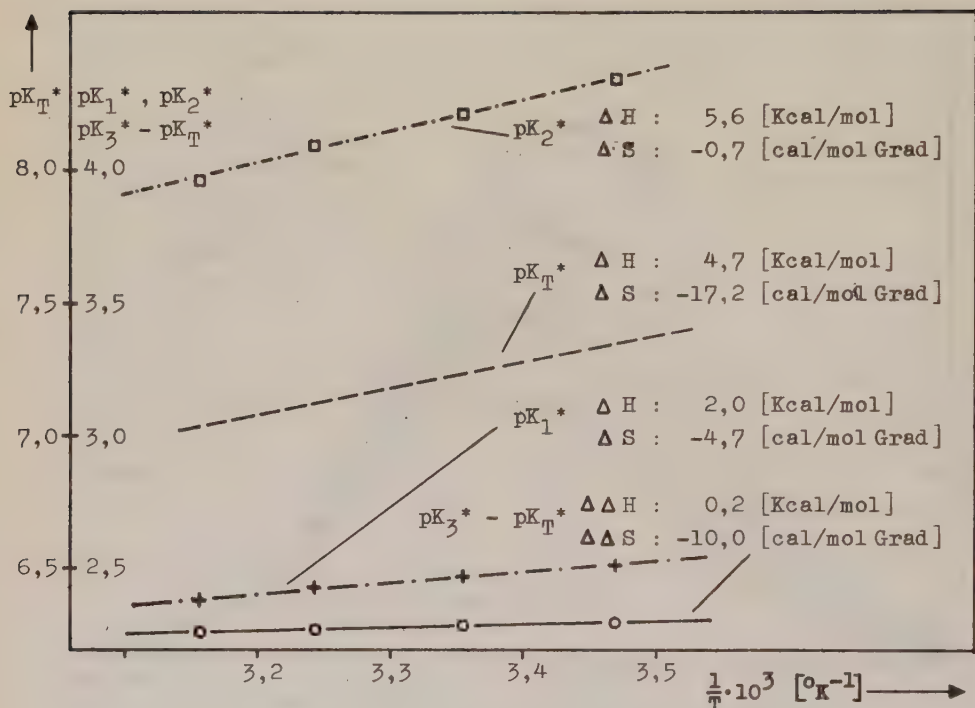


Abb. 24 : Temperaturabhängigkeit von pK_1^* , pK_2^* , $pK_3^* - pK_T^*$ und pK_T^* bei Verbindung 12BH⁺

Bei Verbindung 12 ändert sich der pK_2^* stärker als $pK_3^* - pK_T^*$ mit abnehmender Temperatur (Abb. 24). Neben pK_1^* trägt hier auch das pH-unabhängige Glied $K_3/K_T K_2$ ebenfalls zur Thermochemie bei.

1.5. Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten in Wasser

1.5.1. pK-Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]- 1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

Beim Ueberprüfen der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes bei 16 ist eine starke Abhängigkeit der Molextinktion im VIS-Spektrum von der Konzentration festgestellt worden. Die pK_3 -Bestimmung an 16 ist deshalb in $10^{-6}M$ Lösungen vorgenommen worden. Bei höheren Konzentrationen werden Assoziationsgleichgewichte beobachtet, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

Da 16 sowohl in Methanol/Wasser als auch in Wasser gemessen werden konnte, lässt sich an dieser Verbindung der Einfluss des binären Gemisches auf den pK_3 bestimmen. Der positiv geladene Xanthyliumrest sowie die beiden Sulfonsäuregruppen werden den pK der Hydroxygruppe gegenüber dem 1-Naphthol sicher beträchtlich verkleinern. Im Lösungsmittelgemisch M/W ist ein pK_3^* bei 25° von 9,54 gefunden worden. Nach den von DE LIGNY [80] berechneten Potentialdifferenzen resultiert für 64 % Methanol / 36 % Wasser ein Korrekturfaktor von 2,1 pH-Einheiten, d.h. der pK_3 von 16 sollte in Wasser um ca. 2,1 Einheiten kleiner und gleich 7,44 sein. Bei 25° wird der pK_3' zu 7,02 bestimmt. Da insbesondere die pH-Messung nicht mit der von DE LIGNY beschriebenen Methode [80] übereinstimmt, kann der Korrekturfaktor nur zur Abschätzung der Größenordnung für pK_3' dienen.

Bei der Deprotonierung der Hydroxygruppe wandelt sich BH^+ ($\lambda_{max} = 546 \text{ nm}$) mit zunehmendem pH in die zwitterionische Form B ($\lambda_{max} = 529 \text{ nm}$) um (Abb. 25). Der Aufbau der kürzerwelligen Bande bei 529 nm geschieht über einen isosbestischen Punkt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der beiden Formen

sind ungefähr gleich gross.

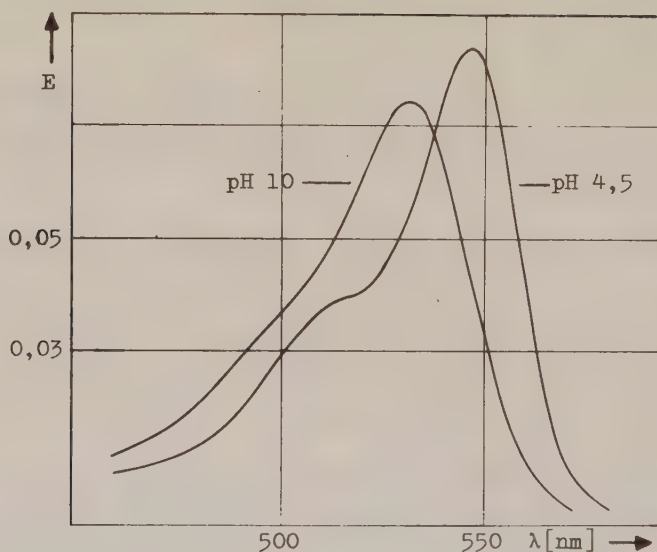


Abb. 25 : VIS-Spektrum von Verbindung 16 in Wasser bei 20,0°C

Die allgemeine Gleichung (16) reduziert sich im pH-Bereich von ca. 7 wieder auf

$$(47) \quad \text{p}K_3 = \text{p}K_3' + \log \left(1 + \frac{1}{K_T} \right)$$

Da das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ praktisch vollständig auf der Seite von B liegt, muss K_T sehr gross gegenüber 1 sein.

$1/K_T$ wird dadurch gegenüber 1 vernachlässigbar klein. Daraus folgt

$$(51) \quad \text{p}K_3 \approx \text{p}K_3'$$

Der gemessene Wert von 7,02 ist identisch mit dem wahren pK_3 . Im untersuchten Temperaturbereich von 11-40°C sind sowohl für pK_3 wie für pK_T keine messbaren temperaturabhängigen Effekte aufgetreten. K_T ist deshalb im Zusammenhang mit der Untersuchung der Assoziationsgleichgewichte in einem erweiterten Temperaturbereich von 15-75°C bestimmt worden.

Das ebenfalls sehr gut wasserlösliche 2,2-Bis(p-dimethylamino-phenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfonsäure-dinatrium-salz 12 liegt in Wasser vollständig geschlossen in der Form A vor. Der scheinbare Extinktionskoeffizient der langwelligen Bande beträgt $\epsilon = 30$. Daher sind weder die Ringöffnung noch die Dissoziationskonstante der offenen Hydroxyform zu bestimmen.

1.5.2. Assoziationsgleichgewichte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

Die in Kapitel 1.5.1. erwähnte Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionsspektrums von 16 ist auf die Bildung von Dimeren zurückzuführen, deren Gleichgewicht mit den Monomeren dem Massenwirkungsgesetz genügt. In der Mehrzahl der bisher beschriebenen Fälle [88] besteht die Veränderung darin, dass mit zunehmender Konzentration das ursprüngliche Absorptionsmaximum abgebaut wird, während ein neues Maximum bei kürzeren Wellen entsteht (Abb.26).

Als Ursache der Assoziation hat bereits KORTUEM [89] die LONDON'schen Dispersionskräfte erkannt. Ihre Stärke überwindet dabei die in wässriger Lösung der Assoziation entgegenwirkenden COULOMB'schen Abstossungskräfte gleich geladener Ionen. Da sich alle Kurven in Abb. 26 in zwei isosbestischen Punkten schneiden, können im ganzen Konzentrationsbereich nur zwei unabhängig veränderliche Molekülarten vorliegen. Daraus folgt, dass neben den Monomeren nur Dimere und keine höheren Assoziate vorliegen.

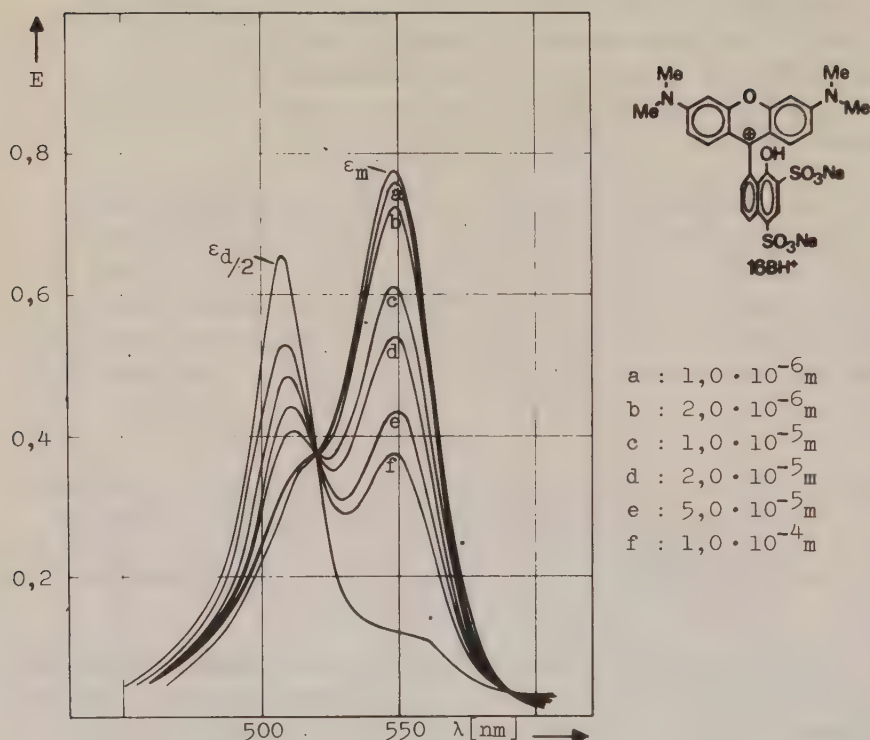
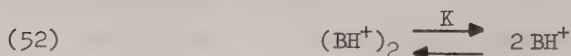


Abb. 26 : Konzentrationsabhängigkeit des VIS-Spektrums von Verbindung 16 in Wasser bei 25,0°C und pH 2,15

Zur quantitativen Erfassung des Phänomens muss das experimentell nicht zugängliche Spektrum des reinen Monomeren sowie des reinen Dimeren berechnet werden. In Anlehnung an die von FOERSTER [90] für Assoziationskonstanten und SELWYN [91] für Dissoziationskonstanten angewandten Verfahren gelten für das Dissoziationsgleichgewicht



unter Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes folgende Beziehungen:

$$(53) \quad K = \frac{[BH^+]^2}{[(BH^+)_2]}$$

Für den Dissoziationsgrad X gilt

$$(54) \quad X = \frac{[BH^+]}{C_0}$$

Die Totalkonzentration C_0 setzt sich zusammen aus

$$(55) \quad C_0 = [BH^+] + 2[(BH^+)_2]$$

Setzt man (54) und (55) in (53) ein, folgt:

$$(56) \quad K = \frac{2C_0X^2}{1-X}$$

Der experimentell bestimmte ϵ_λ -Wert setzt sich wie folgt zusammen:

$$(57) \quad \epsilon(\lambda) = \epsilon_m(\lambda)X + \epsilon_d(\lambda) \frac{1-X}{2}$$

$\epsilon_m(\lambda)$ und $\epsilon_d(\lambda)$ sind die Extinktionskoeffizienten des Monomeren bzw. Dimeren bei der Wellenlänge λ . Durch abgeschätzte K -Werte werden aus (56) die X -Werte für verschiedene Konzentrationen berechnet, in Gleichung (57) eingesetzt und mit Hilfe der linearen Regression ϵ_m und ϵ_d optimiert. Die Rechnung wird dadurch erleichtert, dass $\epsilon_m(\lambda)$ von $\epsilon(\lambda)$ bei hoher Verdünnung nur geringfügig abweicht (Abb. 26).

Für die richtigen K-Werte müssen alle experimentell gefundenen $\epsilon(\lambda)$ auf der Geraden

zwischen $\epsilon(\lambda) = \epsilon_m(\lambda)$ für $X = 1$

und $\epsilon(\lambda) = \frac{\epsilon_d(\lambda)}{2}$ für $X = 0$ liegen (Abb. 27).

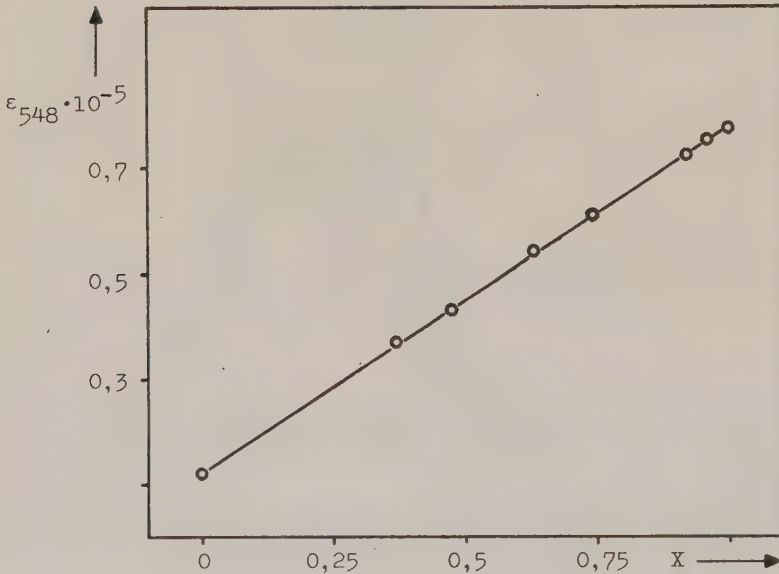


Abb. 27 : Graphische Darstellung der Gleichung (57)

Die berechneten Spektren des reinen Monomeren und Dimeren sind in Abb. 26 eingezeichnet. Aus der numerischen Rechnung folgt ein $K_{250} = (4,3 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/l}$.

Bei 25°C ist das Assoziationsgleichgewicht einer $1 \cdot 10^{-6}$ M Lösung zu 96% auf der Seite des Monomeren, wogegen eine 10^{-4} M Lösung nur noch zu 37% dissoziiert ist. Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermöglichen die Berechnung von $\Delta H = 6,4$ Kcal/mol und $\Delta S = 2$ cal/Grad mol. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Assoziationsgleichgewicht wie zu erwarten auf die Seite des Monomeren.

Genau gleich kann man bei der Untersuchung des Assoziationsgleichgewichtes der Betainform $B_2 \rightleftharpoons 2B$ bei hohem pH vorgehen.

1.6. Diskussion der thermodynamischen Daten aus den Kapiteln 1.4. und 1.5.

In diesem Kapitel werden die in 1.4. und 1.5. diskutierten Systeme miteinander verglichen. Um den Vergleich der einzelnen Farbstoffe zu erleichtern, werden die ermittelten thermodynamischen Daten vorgängig in den Tabellen 7 und 8 zusammengefasst dargestellt.

1.6.1. Zusammenstellung der thermodynamischen Daten in 64 % Methanol / 36 % Wasser

Alle pK^* - und ΔG -Werte in Tab. 7 sind für 25,0°C und $\mu = 0,01$ angegeben. Die Werte in runden Klammern sind von den Verbindungen 5 ($X = NCH_3$), 15 oder 16 übernommen. Die Fehler der pK^* -Werte sind in den Tab. 9-20 angegeben, jene für ΔG , ΔH und ΔS sind abgeschätzt und betragen $\pm 0,3$ Kcal/mol für ΔG und ΔH , sowie ± 1 cal/Grad mol für ΔS .

Tabelle 7 : Thermodynamische Daten^{*)} der Verbindungen
5 (X = O, S, NCH₃), 11, 12, 15 und 16 in M/W

thermo- dynam. Grösse \ Verb. Nr.	5 X = NCH ₃	5 X = S	5 X = O	15	16	11	12
pK ₁ [*]						2,46	2,48
ΔG						3,4	3,4
ΔH						6,0	2,0
ΔS						8,8	-4,7
pK ₂ [*]						3,47	4,22
ΔG						4,7	5,8
ΔH						2,7	5,6
ΔS						-7,0	-0,7
pK ₃ [*]	11,24	(11,24)	(11,24)	10,58	9,54	(10,58)	(9,54)
ΔG	15,3			14,4	13,0		
ΔH	11,6			10,4	4,8		
ΔS	-12,5			-13,7	-27,4		
K _T [*]	7	2 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁴	0,32	0,58	2 · 10 ⁻⁸	5,7 · 10 ⁻⁸
pK _T [*]	-0,85	3,70	3,96	0,49	0,23	7,67	7,24
ΔG	-1,2	5,0	5,4	0,7	0,3	10,5	9,9
ΔH	-1,8	2,2	2,7	-5,0	-4,5	8,5	4,7
ΔS	-2,0	-9,5	-9,1	-18,9	-16,3	-6,7	-17,2
pK ₃ [*] - pK _T [*]		7,54	7,28			2,91	2,30
ΔΔG		10,3	9,9			3,4	3,2
ΔΔH		9,4	8,9			1,7	0,2
ΔΔS		-3,0	-3,4			-5,7	-10,0

Modellverbindungen in M/W bei 25,0°C und μ = 0,01

2-Hydroxybiphenyl pK^{*} = 11,71 ΔG = 15,6 ΔH = 7,0 ΔS = -29,0
1-Naphthol pK^{*} = 10,77 ΔG = 14,7 ΔH = 6,1 ΔS = -29,0

*) ΔG, ΔH in Kcal/mol ; ΔS in cal/Grad mol

1.6.2. Zusammenstellung der thermodynamischen Daten in Wasser

Die K- und ΔG -Werte sind für 25,0°C angegeben. Für die übrigen Angaben vgl. Kap. 1.6.1.

Tabelle 8 : Thermodynamische Daten der Verbindung 16 in Wasser

Verb. Nr.	$A \xrightleftharpoons{K_T} B$	$BH^+ \xrightleftharpoons{K_3} B + H^+$	$(BH^+)_2 \xrightleftharpoons{K_{Diss.}} 2 BH^+$	$B_2 \xrightleftharpoons{K_{Diss.}} 2 B$
16	K_T 46 ΔG - 2,2 ΔH - 6,4 ΔS - 14	pK_3 7,02 ΔG 9,3 ΔH - 0,2 ΔS - 31,9	$K_{Diss.}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$ ΔG 5,8 ΔH 6,4 ΔS 2,0	$K_{Diss.}$ $8,3 \cdot 10^{-4}$ ΔG 9,1 ΔH 1,5 ΔS - 9,1

1.6.3. Vergleich der Dibenzo[bd]pyran 5 ($X = O, S, NCH_3$)- und 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-Systeme 7 ($X = O$) = 15

Bei allen hier diskutierten Verbindungen gilt die Tatsache, dass für das zusammengesetzte Gleichgewicht farblos/farbig nur die Teilgleichgewichte $A \rightleftharpoons B$ (Tautomeriegleichgewicht) und $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ (Dissoziation der Hydroxygruppe) verantwortlich sind. Die Protonierungsgleichgewichte, die im allgemeinen Schema (9) durch K_1 und K_2 charakterisiert werden, treten hier nicht in Erscheinung.

pK_3^*

Bei den Pyranen 5 konnte der pK_3^* nur für 5 ($X = NCH_3$) bestimmt werden ($pK_3^* = 11,24$). Gegenüber dem 2-Hydroxybiphenyl

($pK^* = 11,71$) wird er durch den induktiven Effekt des positiven Acridiniumsubstituenten in 2'-Stellung herabgesetzt. Der grössere ΔS -Wert von 5 gegenüber dem Hydroxybiphenyl kommt wahrscheinlich daher, dass der Phenolat-Sauerstoff in 5 aus sterischen Gründen weniger gut solvatisiert werden kann als im unsubstituierten 2-Hydroxybiphenyl. Für 15 liegt der pK_3^* tiefer als bei den Dibenzo[bd]pyranen. Dies ist verständlich, liegen doch die pK -Werte von 1-Naphthol sowohl im Wasser als auch im Gemisch ebenfalls tiefer als die jeweiligen pK -Werte des 2-Hydroxybiphenyls.

Wäre die nach der Ringöffnung entstehende positive Ladung auf dem Kohlenstoff des Substituenten in peri-Stellung zur Hydroxygruppe lokalisiert, müsste wegen des starken Einflusses der Nachbargruppe eine Reduktion des pK^* um mehr als eine Einheit resultieren [66]. Die relativ geringe Abnahme um 0,2 Einheiten deutet darauf hin, dass die positive Ladung über das Xanthensystem delokalisiert werden kann.

pK_T^*

Verbindung 5 ($X = NCH_3$) ist ein kryochromes oder negativ thermochromes System. Dies gilt jedoch nur für das Tautomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ bei sehr hohem pH. Abkühlung verschiebt das Gleichgewicht nach B. Umgekehrt wird B durch Erwärmen wieder in A überführt. Bestätigt werden diese Beobachtungen durch den negativen ΔH -Wert von $-1,8$ Kcal/mol. B muss die thermodynamisch stabilere Form sein. Bedingt durch sterische Faktoren befindet sich das geschlossene Spiropyran A in einem Spannungszustand. Durch Öffnen des Pyranringes fällt die Spannung weg, und das entstehende Carbeniumion kann mesomer durch den Ringstickstoff stabilisiert werden. Deshalb findet man für 5 ($X = NCH_3$) einen relativ grossen K_T^* -Wert von 7 bei $25^\circ C$. Treibende Kraft für die Spaltung der C-O-Bindung unter Bildung eines Carbeniumions ist sowohl der verminderte Spannungszustand (Reduktion der Gruppenthäufung) als auch die

zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit des Carbeniumions durch den Ringstickstoff.

Beim Uebergang vom Acridin- zu den Xanthen- und Thioxanthen-Systemen 5 ($X = O, S$) reduziert sich die Stabilisierungsmöglichkeit des Carbeniumions. Dadurch wird die Spiroform A gegenüber der offenen Betainform B um 2-3 Kcal/mol stabiler. Bei grossem pH-Wert liegen diese Systeme vollkommen geschlossen vor. Bei 25°C findet man für K_T^* ($X = S$) einen Wert von $2 \cdot 10^{-4}$ und für das Sauerstoffanaloge $1,1 \cdot 10^{-4}$. Der weniger elektronegative Schwefel destabilisiert das Carbeniumion weniger als der elektronegativere Sauerstoff.

Bei 6,6-Bis(p-dimethylaminophenyl)-6H-dibenzo[bd]pyran 5 ($X = H$) fällt die zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit des nach der Ringöffnung auftretenden Carbeniumions durch das Brückenatom völlig weg. 5 ($X = H$) liegt praktisch vollkommen in der Spiropyranform vor und kann spektrophotometrisch nicht untersucht werden. Dadurch dass sich die beiden p-Dimethylaminophenylringe verdrillt [68] anordnen können, nimmt die sterische Hinderung, bedingt durch Gruppenhäufung am zentralen C-Atom wesentlich ab, was ebenfalls die Spiroform begünstigt. Die Ringöffnungstendenz nimmt also in der Reihenfolge $H < O < S < NCH_3$ für die Pyrane 5 zu. Diese Feststellung stimmt mit den von KRUEGER [13] gemachten Erfahrungen überein.

Interessant wird der Vergleich der Pyrane mit den Furanen in Bezug auf K_T . Während die Xanthen- und Thioxanthen-Systeme 5 bei 25°C praktisch vollständig geschlossen sind, ist das Xanthensystem 15 bei 25°C bereits zu 24% geöffnet. Die Spannung zwischen dem Furanring und dem Xanthensystem ist nach dem Prinzip der Gruppenhäufung an der Verknüpfungsstelle durch gegenseitige sterische Hinderung besonders gross. A kann durch Oeffnung der C-O-Bindung im Furanring diesem Druck ausweichen und in die thermodynamisch stabilere Form B übergehen. Obwohl auch das Pyransystem 5 eine gewisse Ringspannung aufweist, scheint die zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit

des Carbeniumions für die Ringöffnung massgebend zu sein, während für die Bildung der Betainform bei den Furansystemen sowohl die Entspannung des Systems durch Spaltung der C-O-Bindung als auch die zusätzliche Stabilisierung des Carbeniumions verantwortlich sind. Dies wird besonders beim Vergleich der ΔH -Werte für das Tautomeriegleichgewicht deutlich. Der negative ΔH -Wert von 15 bestätigt, dass es sich beim Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ bei hohem pH um ein kryochromes System handelt, während 5 ($X = O, S$) bezüglich des analogen Gleichgewichtes thermochrom sind. Der an den Verbindungen 5 ($X = O, S$) ebenfalls festgestellte Kryochromie-Effekt wird durch die Temperaturabhängigkeit des gekoppelten Tautomerie- und Dissoziationsgleichgewichtes $pK_3^* - pK_T^*$ bestimmt.

$pK_3^* - pK_T^*$

Das von KRUEGER [13] gemessene zusammengesetzte Gleichgewicht (3) entspricht dem in dieser Arbeit durch $pK_3^* - pK_T^*$ charakterisierten gekoppelten Gleichgewicht. Es kann deshalb nur diese Grösse mit den in [13] gemessenen $\Delta \Delta H$ -Werten verglichen werden. Beim Vergleich dieser Werte mit den hier bestimmten muss berücksichtigt werden, dass KRUEGER [13] in mit Phosphatpuffern gesättigten 80-proz. Aethanol/Wasser-Gemischen gemessen hat. Nach [93] verschieben sich die pK-Werte von Phenolen um mehr als 2 pK-Einheiten nach oben, d.h. viel stärker, als in einem entsprechenden Methanol/Wasser-Gemisch [94]. Eine Aenderung um eine pK-Einheit entspricht ungefähr 1,5 Kcal, so dass zu den in dieser Arbeit gefundenen $\Delta \Delta H$ -Werten von 8,9 für 5 ($X = O$) bzw. 9,4 für 5 ($X = S$) 2-3 Kcal zu addieren sind. Diese Zahlen sind mit den von KRUEGER [13] auf anderem Weg bestimmten $\Delta \Delta H$ -Werten von 13 Kcal/mol für 5 ($X = O$) bzw. 14 Kcal/mol für 5 ($X = S$) vergleichbar. Der etwas grössere Wert für das Thioxanthensystem ist mit beiden Methoden feststellbar. Die Werte in [13] sind jedoch mit einem grösseren Unsicherheitsfaktor behaftet, weil der Pufferanteil der Standardenthalpie nur abgeschätzt werden konnte.

Für den beobachteten Effekt der negativen Thermochemie ist - wie bereits in Kap. 1.4.2. erwähnt - das gekoppelte Gleichgewicht verantwortlich. In Abb.10 ist $pK_3^* - pK_T^*$ gegen $1/T$ aufgetragen. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Differenz zu. Nach (39) nimmt damit aber auch die Konzentration der gemessenen farbigen Form $[BH^+]$ zu. Das Thioxanthensystem mit einem um 0,5 Kcal höheren $\Delta\Delta H$ -Wert verstärkt den Kryochromie-Effekt gegenüber dem Xanthensystem. Je stärker $pK_3^* - pK_T^*$ mit abnehmender Temperatur zunimmt, desto intensiver wird sich die Lösung färben.

1.6.4. Vergleich der Xanthen- und Diphenylmethan-Systeme 15 und 11

Traten bei der bisherigen Diskussion die vorgelagerten Gleichgewichte (K_1 , K_2) nicht in Erscheinung, müssen sie bei den Diphenylmethan- (oder Naphthalin grün-) Systemen 11 in die Betrachtung einbezogen werden.

pK_1^* , pK_2^*

Nach [87] liegt der pK_2^* im Bereich der Erwartungen. Die Abnahme von pK_2^* nach pK_1^* um 1 Einheit bei der 2. Protomierung ist ebenfalls normal für Aminogruppen [95], die - wie hier beim Diphenylmethanchromophor - relativ weit auseinander liegen. In den abgebildeten Glockenkurven bestimmen pK_1^* und pK_2^* nach (19) vor allem die Lage des Absorptionsmaximums auf der pH-Achse.

pK_3^*

Zum pK_3^* von 11 ist nicht viel zu sagen, da er nicht direkt bestimmbar ist und deshalb vom Xanthensystem 15 übernommen wurde. Selbst wenn durch diese Vereinfachung der Fehler von

pK_3^* eine pK -Einheit ausmacht, wird pK_T^* ebenfalls um eine Einheit verschoben, da experimentell nur die Differenz beider pK^* -Werte zugänglich ist. Ob aber $K_T^* \cdot 10^{-8}$ oder 10^{-7} beträgt, hat auf die grundsätzliche Diskussion keinen Einfluss.

pK_T^*

Findet man bei 25° ein $K_T^* = 0,32$ für Verbindung 15, fällt K_T^* bei 11 noch tiefer als für die Pyransysteme 5 ab, nämlich auf $2 \cdot 10^{-8}$. Durch die freie Beweglichkeit der beiden Dimethylaminophenylringe in 2-Stellung des Naphthofuranringes fällt die sterische Hinderung weg. Die zusätzliche Ringspannung, die durch die bisher besprochenen starren, durch Heteroatome miteinander verknüpften Dimethylaminophenylringe hervorgerufen wurde, fällt weg. Dies drückt sich auch in der Differenz der ΔH -Werte aus. Danach ist die geschlossene Furanform 11 um ca. 13 Kcal stabiler als 15. Das Tautomeriegleichgewicht liegt praktisch vollständig auf der Seite der geschlossenen Form. Diese Feststellung ergänzt die bisherigen Angaben, wonach die Ringöffnung von sterischen Faktoren abhängig ist.

Da sowohl 11 als auch 5 ($X = H$) das nach der Ringöffnung entstehende Carbeniumion nicht zusätzlich durch Brückenatome mesomer stabilisieren können und sich bei beiden Verbindungen die p-Dimethylaminophenylringe verdrillt anordnen können, bevorzugen beide Systeme die geschlossene Spiroform A. Durch die erhöhte Ringspannung im Furanring 11 gegenüber dem Pyranring 5 kann die C-O-Bindung im Furanring 11 jedoch wesentlich leichter gespalten werden [44] als im Pyranring 5 ($X = H$).

Geht man von der Annahme aus, dass das nach der Ringöffnung in 15 gebildete Carbeniumion durch die benachbarte Oxidofunktion induktiv stabilisiert werden kann, müsste dies bei 11 auch der Fall sein, d.h. eine Ringöffnung sollte dadurch begünstigt werden. Dass dies jedoch nicht zutrifft, wird besonders bei Verbindung 16 deutlich, wo die Sulfogruppen in o- und p-Stellung zur Oxidofunktion diese durch Elektronenentzug

abschwächen, die Ringöffnungstendenz aber gegenüber 15 zunimmt. Auch auf den pK_3^* von 15 ist kein starker Einfluss der Nachbargruppe festgestellt worden.

Betrachtet man das Tautomeriegleichgewicht von 11, scheint der gefundene Thermochemie-Effekt in Abb. 21 erklärbar. Für die Höhe des Maximums der Glockenkurve bzw. die Grösse der Konzentration von $[BH^+]$ ist jedoch nach (29) $pK_3^* - pK_T^*$ massgebend. Aus Gleichung (17) und Abb. 22 folgt, dass vor allem die Temperaturabhängigkeit von pK_1^* zur festgestellten Thermochemie von 11 führt.

1.6.5. Vergleich der unsulfoierten und sulfoierten Xanthensysteme 15 und 16

pK_3^*

Nach Literaturangaben [96] wird durch Einführung von zwei Sulfogruppen eine Verschiebung des pK der Hydroxygruppe nach kleineren Werten festgestellt. Durch Einführung von zwei Sulfogruppen in 16 liegt deshalb die Abnahme des pK_3^* um eine Einheit in der erwarteten Grössenordnung.

pK_T^*

Wird die Lage des Tautomeriegleichgewichtes nach den bisherigen Interpretationen von sterischen und mesomeren Faktoren dominiert, sollten die Sulfogruppen im Naphthalin auf den Furanring keinen grossen Einfluss haben. K_T^* und ΔH von 15 und 16 unterscheiden sich tatsächlich nur geringfügig. Bei hohem pH handelt es sich deshalb sowohl bei 15 als auch bei 16 laut Definition um kryochrome Tautomeriegleichgewichte.

1.6.6. Vergleich der unsulfonylierten und sulfonylierten Diphenylmethansysteme 11 und 12

pK_1^*, pK_2^*

Dass bei 11 und 12 ein gleicher pK_1^* gefunden wird, erscheint nicht erstaunlich. Nachdem beide Verbindungen schon eine positive Ladung tragen, sollten sich bei einer weiteren Protonierung die Sulfogruppen im Naphthalinteil nicht auf die Dimethylaminogruppen in den Phenylringen auswirken. Dass jedoch der pK_2^* von 12 grösser ist als derjenige von 11, kann nicht erklärt werden.

pK_T^*

Auch hier haben die Sulfogruppen auf die Grösse von K_T^* einen sehr geringen Einfluss in der erwarteten Richtung. Vergleicht man aber die ΔH -Werte von 11 und 12, stellt man fest, dass für die Ringöffnung bei 12 nur halb soviel Energie wie bei 11 aufgewendet werden muss. Dies scheint verständlich, da die Sulfogruppen in o- und p-Stellung zum Sauerstoff die C-O-Bindung des Furanrings durch Elektronenentzug abschwächen. Die Abnahme der Entropie kann mit der stärkeren Solvation der Sulfogruppen erklärt werden.

1.6.7. Vergleich der sulfonylierten Systeme 12 und 16 in 64-proz. wässrigem Methanol und Wasser

pK_3

Die Abnahme des pK_3 von 16 in Wasser gegenüber des binären Systems entspricht der Abschätzung. Parallel dazu muss auch

ΔG um ca. $2,5 \cdot 1,5$ Kcal/mol, also um ca. 4 Kcal/mol abnehmen. Der pK_s zeigt in Wasser im untersuchten Bereich praktisch keine Änderung mit der Temperatur.

pK_T

K_T wird beim Uebergang vom Lösungsmittelgemisch zu reinem Wasser beträchtlich vergrößert. Das Tautomeriegleichgewicht hat sich auf die Seite der farbigen Form B verschoben. Ein Grund dafür ist die viel stärkere Solvation der zwitterionischen Form B. Durch den noch kleineren ΔH -Wert in Wasser sollte 16 stärker kryochrom sein als im Gemisch. Weil aber das Gleichgewicht farblos/farbig mit einem K_T -Wert von 43 schon fast vollständig auf der Seite der farbigen Form liegt, sind die auftretenden Effekte beim Abkühlen kaum sichtbar.

Das Gleichgewicht farblos/farbig bei der sulfonierten Verbindung 12 kann im sichtbaren Bereich nicht untersucht werden, weil 12 in Wasser vollkommen geschlossen vorliegt.

Die im Zusammenhang mit der Prüfung des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes ebenfalls untersuchten Assoziationsgleichgewichte liefern zu ähnlichen Farbstoffen vergleichbare Werte. Die positiven ΔH -Werte sollten bewirken, dass durch Temperaturerhöhung die Dissoziation begünstigt wird, d.h. dass die Gleichgewichte zugunsten der Monomeren verschoben werden, was durchaus den Erwartungen entspricht.

1.6.8. Schlussfolgerungen

Zur gezielten Synthese von kryochromen Systemen muss abgeklärt werden, ob der Kryochromie-Effekt auf einfachen oder gekoppelten Gleichgewichten beruht.

Beruhet die Reaktion farbig $\xrightleftharpoons{K_T}$ farblos nur auf dem durch K_T charakterisierten Tautomeriegleichgewicht, muss die Umwandlungswärme ΔH negative Werte annehmen. Mit abnehmender Temperatur wird dann das Gleichgewicht auf die Seite der farbigen Form verschoben. Durch Einführung von (+M)-Substituenten in den Chromophor kann die Ringöffnung dadurch begünstigt werden, dass das gebildete Carbeniumion zusätzlich stabilisiert werden kann. Sterische Hinderung durch Gruppenhäufung am zentralen C-Atom kann das Gleichgewicht ebenfalls auf die Seite der farbigen Form verschieben. Die Einflüsse sollten jedoch das Tautomeriegleichgewicht nicht so stark auf die Seite der offenen Form verschieben, dass zur Messung von Kryochromie-Effekten zu hohe Temperaturdifferenzen erforderlich werden.

Tritt hauptsächlich das gekoppelte Gleichgewicht - charakterisiert durch $pK_3 - pK_T$ - in Erscheinung, muss diese Differenz sowie die dazugehörige Umwandlungsenthalpiendifferenz ($\Delta H_3 - \Delta H_T$) möglichst gross sein. pK_3 kann durch Einführung von Substituenten, z.B. Dimethylaminogruppen in o- und p-Stellung zur Hydroxygruppe erhöht werden.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass man die Tautomeriegleichgewichte eventuell in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchen könnte.

1.7. Zusammenfassung

1.7.1. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der folgenden Verbindungen :

2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan 11

2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12

3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-xanthylum-perchlorat 13

3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xanthylum-perchlorat 14

3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]-furan-2,9'-xanthen] 15

8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 17

3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat 18

3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 19

6-Mercapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on 20

2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid 21

1.7.2. Die Konstitution der hergestellten Verbindungen 11 bis 21 wurde mit spektroskopischen Methoden (UV-VIS, ¹H-NMR) untersucht und bewiesen.

- 1.7.3. Das acido-basische Verhalten der folgenden Verbindungen in 64-proz. wässrigem Methanol ist beschrieben und diskutiert worden:

3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[6H-dibenzo[bd]pyran-6,9'-xanthen(-thioxanthen, -10'-methylacridan)]

5 (X = O, S, NCH₃)

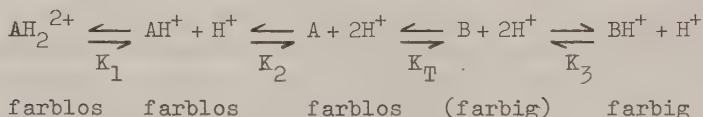
2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan 11

2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho-[1,8-bc]-furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12

3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]-furan-2,9'-xanthen] 15

8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylo]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

- 1.7.4. Das Gleichgewichtssystem (10) ist untersucht und die beteiligten Konstanten sind ermittelt worden:



- 1.7.5. Die Abhängigkeit der beobachteten Kolorierung von der Ringspannung und den Substituenten ist diskutiert worden.

- 1.7.6. Bei den Verbindungen 5 (X = NCH₃), 15 und 16 sind für das Tautomeriegleichgewicht K_T negative ΔH -Werte bestimmt worden. Die Temperaturabhängigkeit des VIS-Spektrums dieser Verbindungen kann definitionsgemäss als Kryochromie oder negative Thermo-chromie bezeichnet werden (Bedingung: $\Delta H < 0$).

- 1.7.7. Für den beobachteten Kryochromie-Effekt der Verbindungen 5 ($X = O, S$) ist die Temperaturabhängigkeit des gekoppelten Gleichgewichtes K_3/K_T massgebend (Bedingung: $\Delta\Delta H > 0$).
- 1.7.8. Das acido-basische Verhalten von 16 sowie die Bildung von Dimeren sowohl der offenen Form BH^+ als auch der Betainform B in Wasser ist gemessen worden.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.0. Anmerkungen

Alle Schmelzpunktbestimmungen erfolgten auf dem KOFLER-Mikroheiztisch der Firma C. REICHERT, Wien.

Elementaranalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Firmen CIBA-GEIGY AG und SANDOZ AG, Basel, ausgeführt. - Mikrowasserbestimmungen wurden nach der Methode von K. FISCHER durchgeführt.

^1H -NMR-Spektren sind auf den Geräten VARIAN A 60 und A 100 aufgenommen worden.

Für die Dünnschichtchromatographie sind DC-Fertigplatten der Firmen E. MERCK, Darmstadt, und MARCHEREY-NAGEL & Co., Düren, verwendet worden. - Als Adsorbens zur säulenchromatographischen Reinigung diente Kieselgel 0,05 - 0,2 mm der Firma MERCK sowie Aluminiumoxid der Firma WOELM, Eschwege.

Sämtliche Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen sind in ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Stickstoff in speziell getrockneten Lösungsmitteln [92] durchgeführt worden.

2.1. Synthesen

2.1.1. 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan 11

Zu einer Lösung von 28,8 mmol p-Dimethylaminophenyl-lithium 25 [31] in 60 ml Aether werden 1,90 g (11 mmol) 2H-Naphtho[1,8-bc]-furan-2-on 24 in 20 ml Aether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird während 48 Std. unter Rückfluss gekocht und anschliessend auf Eis gegeben. Der graue Niederschlag wird gewaschen, abfiltriert und getrocknet. Durch säulenchromatographische Reinigung über Aluminiumoxid neutral (Akt. III) und Eluation mit Tetrachlorkohlenstoff isoliert man 4,35 g (98 %) DC-einheitliches Produkt 11. Kristallisation aus Aethanol liefert farblose Nadeln vom Smp. 185-186°.



Ber.	C 82,20	H 6,64	N 7,10 %
Gef.	82,2	6,6	7,0 %

2.1.2. 2,2-Bis(p-Dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]-furan-6,8-disulfonsäure-dinatriumsalz 12

4,40 g (11 mmol) 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan 11 werden unter Kühlung mit 11,00 g (0,1 mol) Schwefelsäuremonohydrat versetzt und 96 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die homogene glasartige Masse wird in heissem Wasser gelöst und mit Kalkmilch das überschüssige Monohydrat als Sulfat gefällt und abfiltriert. Aus dem Filtrat wird mit Soda das Calcium als Calciumcarbonat gefällt und abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat wird mit Methanol extrahiert und über

einer Kieselgelsäule gereinigt. Eluation mit Aethanol liefert 4,00 g (57 %) DC-einheitliches Produkt 12. 12 kann aus Aethanol (plus 1 Tropfen Natronlauge) umkristallisiert werden. Die farblosen Kristalle schmelzen nicht unter 300° und färben sich beim Trocknen im Hochvakuum blaugrün.



Ber.	C 51,10	H 4,45	N 4,41	S 10,10 %
Gef.	51,1	4,8	4,3	9,9 %

2.1.3. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-
xanthylium-perchlorat 13

Zu einer Lösung von 3,0 mmol 8-Methoxy-1-lithium-naphthalin 23 [34] in 30 ml Aether werden 1,20 g (3 mmol) Pyroninperchlorat 22 - in 10 ml Aether suspendiert - bei -20° zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 Std. bei -10° und anschliessend noch 60 Std. bei 20° gerührt. Ueberschüssige lithiumorganische Verbindung wird mit wenig Wasser hydrolysiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in 50 ml Dimethylformamid gelöst. Unter Eiskühlung wird die Leukoverbindung mit 2 n Salzsäure und 10-proz. Natriumnitritlösung oxidiert, das gebildete Farbsalz anschliessend mit 10-proz. Natriumperchloratlösung gefällt und abfiltriert. Das Rohprodukt wird nochmals in Dimethylformamid aufgenommen, der Trijodidanteil mit 20-proz. Natriumthiosulfatlösung reduziert und das ganze mit Aether überschichtet. Durch Zugabe einer 10-proz. Natriumperchloratlösung beginnt sich das Farbstoffperchlorat zwischen den Phasen anzureichern. Kristallisation aus Dimethylformamid unter Zusatz von 10-proz. Natriumperchloratlösung liefert 1,35 g (86 %) metallisch glänzende Kristalle. Eine Analysenprobe wird zusätzlich über eine Aluminiumoxidsäule mit Aethylmethylketon eluiert und aus Aethylmethylketon umkristallisiert. Die DC-reinen Kristalle schmelzen bei 315-317°.

$C_{28}H_{27}ClN_2O_6$ (523,0)

Ber.	C 64,30	H 5,20	Cl 6,78	N 5,36 %
Gef.	64,1	5,2	7,0	5,4 %

2.1.4. 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]-furan-2,9'-xanthen] 15

Zu einer Schmelze aus 0,80 g (5 mmol) 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-2-on 24 und 1,40 g (10 mmol) m-Dimethylaminophenol 27 werden bei 180° 0,35 g Zinkchlorid zugegeben. Nach 30 Min. wird die zähflüssige Schmelze in Dimethylformamid gelöst, mit Aether überschichtet und mit einer wässerigen 10-proz. Natriumperchloratlösung wird das Farbstoffperchlorat gefällt. Das Rohprodukt wird in Aceton gelöst, mit der 10-fachen Menge Aluminiumoxid (neutral) eingedampft und über eine Säule (Aluminiumoxid neutral, Akt. IV) mit Benzol und 1 % Äthyl-diisopropylamin eluiert. Gefasst werden 1,04 g (40 %) Spiroprodukt 15. Kristallisation aus Ligroin / 1 % Äthyl-diisopropylamin liefert farblose Nadeln vom Smp. 241-242°.

$C_{27}H_{24}N_2O_2$ (408,5)

Ber.	C 79,38	H 5,92	N 6,86 %
Gef.	79,1	6,0	6,9 %

2.1.5. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-xanthylium-perchlorat 14

3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho[1,8-bc]furan-2,9'-xanthen] 15 wird in Dimethylformamid gelöst. Durch Zutropfen einer 10-proz. wässerigen Lösung von Natriumperchlorat und 1 % Perchlorsäure wird das Farbstoffperchlorat 14 gefällt. Kristal-

lisation aus Dimethylformamid/Wasser liefert metallisch glänzende Plättchen. Die hygroskopische Verbindung 14 hat einen Smp. von 315-318°.



Ber.	C 63,72	H 4,95	Cl 6,97	N 5,50 %
Gef.	63,4	5,0	6,9	5,4 %

2.1.6. 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16

1,50 g (3,7 mmol) 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro[2H-naphtho-[1,8-bc]furan-2,9'-xanthen] 15 werden unter Kühlung mit 3,00 g (30 mmol) Schwefelsäuremonohydrat versetzt und 72 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die homogene Masse wird in heissem Wasser gelöst, mit Kalkmilch das überschüssige Monohydrat als Sulfat gefällt und abfiltriert. Aus dem Filtrat wird mit Soda das Calciumcarbonat gefällt und abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat wird mit Methanol extrahiert und der Extrakt über eine 1,5 m lange Kieselgelsäule gereinigt. Eluation mit Chloroform/Methanol 5:1 liefert 1,10 g (45 %) DC-einheitliches Produkt 16. 16 wird in Aethanol gelöst und mit Aether langsam ausgefällt. Die stark hygroskopische Verbindung 16 schmilzt nicht unter 300°.



Ber.	C 48,6	H 4,2	N 4,2	S 9,6 %
Gef.	48,4	4,2	4,2	10,4 %

2.1.7. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-
acridinium-perchlorat 17

8,50 g (0,05 mol) 2H-Naphtho[1,8-bc]furan-2-on 24 werden auf 150° erwärmt und mit 10,0 g (0,07 mol) Zinkchlorid kurz umgerührt. Nach Zugabe von 15,0 g (0,1 mol) m-Amino-N,N-dimethylanilin 28 wird auf 200° erhitzt. Nach 45 Min. wird die metallisch glänzende Reaktionsmasse in Dimethylformamid gelöst, von überschüssigem Zinkchlorid abfiltriert, das Filtrat mit Aether überschichtet und durch Zugabe einer 30-proz. wässrigen Natriumperchloratlösung mit 1 % Perchlorsäure das Farbstoffperchlorat 17 gefällt. Kristallisation aus n-Propanol / 1 % Perchlorsäure liefert 12,2 g (48 %) eines zur Synthese brauchbaren Produktes 17. Eine Analysenprobe wird auf einer Kieselsäule mit Chloroform/Methanol 50:1 eluiert und aus n-Propanol / 0,5 % Perchlorsäure umkristallisiert. Smp. nicht unter 250°.

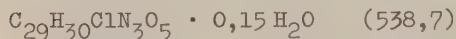


Ber.	C 63,24	H 5,22	Cl 6,91	N 8,19 %
Gef.	63,37	5,28	6,93	8,07 %

2.1.8. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-10-
methyl-acridinium-perchlorat 18

1,00 g (2 mmol) 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 17 werden in 20 ml Essigester gelöst und mit 4,20 g (0,05 mol) Natriumbicarbonat - in 20 ml Wasser aufgeschlemmt - versetzt. Unter Umrühren wird bei 25° ein Ueberschuss an frisch destilliertem Dimethylsulfat zugetropft, nach 3 Std. auf 60° erwärmt, um das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören und nach dem Abkühlen die wässrige Phase mit Essigester ausgeschüttelt. Das Farbstoffgemisch wird über eine

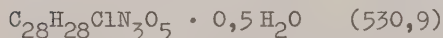
Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol 20:1 aufgetrennt und nach dem Eindampfen des Eluates aus n-Propanol / 1% Perchlorsäure umkristallisiert. Gefasst werden 153 mg (14 %) metallisch glänzende Nadeln vom Smp. 320-325⁰.



Ber.	C 64,65	H 5,67	Cl 6,58	N 7,80 %
Gef.	64,60	5,72	6,63	7,70 %

2.1.9. 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-methoxy-1-naphthyl)-
 acridinium-perchlorat 19

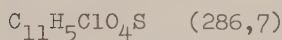
0,50 g (1 mmol) 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(8-hydroxy-1-naphthyl)-acridinium-perchlorat 17 werden in 7 ml Glykolmonomethyläther gelöst. Dazu gibt man 4,20 g (0,05 mol) Natriumbicarbonat und verdünnt mit 5 ml Wasser. Bei 25⁰ wird ein Ueberschuss an frisch destilliertem Dimethylsulfat zugegeben und 96 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Während der ganzen Reaktionszeit muss darauf geachtet werden, dass stets ein Bodensatz von Natriumbicarbonat vorhanden ist. Nach 96 Std. wird das heterogene Reaktionsgemisch abfiltriert. Das eingedampfte Filtrat wird über eine Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol 10:1 aufgetrennt. Gefasst werden 60 mg (11 %) DC-einheitliches Produkt 19. 19 wird in n-Propanol / 1% Perchlorsäure gelöst, mit Aether gefällt und abfiltriert. Smp. 285-290⁰.



Ber.	C 63,33	H 5,50	Cl 6,68	N 7,91 %
Gef.	63,43	5,55	6,96	7,50 %

2.1.10. 2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6-sulfonsäurechlorid 21

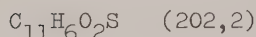
Zu 40,0 g (0,35 mol) Chlorsulfonsäure gibt man bei -10° unter Umrühren portionsweise 12,0 g (0,07 mol) 2H-Naphtho[1,8-bc]-furan-2-on 24. Nach 1 Std. wird die Temperatur während 3 Std. langsam auf Raumtemperatur erhöht. Das Reaktionsgemisch wird sorgfältig auf Eis gegeben, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird über eine Kieselgelsäule mit Benzol eluiert und aus 600 ml Ligroin ($100-140^{\circ}$) umkristallisiert. Gefasst werden 11,0 g (60 %) farblose Nadeln vom Smp. $173-175^{\circ}$.



Ber.	C 49,17	H 1,87	Cl 13,19	S 11,93 %
Gef.	49,3	1,8	13,1	11,8 %

2.1.11. 6-Mercapto-2H-naphtho[1,8-bc]furan-2-on 20

Zu einer Lösung von 3,00 g (11 mmol) 2-Oxo-2H-naphtho[1,8-bc]-furan-6-sulfonsäurechlorid 21 in 60 ml Aethanol tropft man bei 45° eine Lösung von 3,00 g (11 mmol) Zinn-II-Chlorid und 3 ml konzentrierte Salzsäure in 20 ml Aethanol. Nach einer Reaktionsdauer von 5 Std. bei 45° wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Benzol eluiert. Kristallisation aus Ligroin ($100-140^{\circ}$) liefert 0,20 g (9 %) gelbe Nadeln vom Smp. $170-172^{\circ}$.



Ber.	C 65,33	H 2,99	S 15,85 %
Gef.	65,40	2,97	15,84 %

2.2. Messungen

2.2.1. UV-VIS-Spektren bei 25°C

Die Messungen wurden auf dem BECKMAN Acta C III Spektrophotometer in 1 cm Küvetten durchgeführt. Als Lösungsmittel sind Methanol (Uvasol) und Cyclohexan (Uvasol) verwendet worden.

2.2.2. Bestimmung der pK-Werte in 64-proz. wässrigem Methanol

Die pK-Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen sind auf dem BECKMAN Acta C III Spektrophotometer in 1 cm Küvetten durchgeführt worden. Für die Fluoreszenzmessungen diente ein AMINCO-BOWMAN Spektrophotofluorometer.

Alle pH-Messungen wurden mit dem Digital-pH-meter E 532 der Firma METROHM (Herisau) in Verbindung mit der Glaselektrode EA 147 der Firma METROHM durchgeführt. - Zur Prüfung und Eichung der Messkette wurden nach NBS-Rezepten hergestellte, stabilisierte Eichpuffer der "Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten GmbH" (Weilheim) benutzt. - Bei den zur Herstellung der Pufferlösungen nach PERRIN [97] verwendeten Säuren und Basen handelt es sich um Titrisole (R) der Firma E. MERCK sowie um analysenreine Produkte der Firma MERCK. - Die Ionenstärke wurde bei allen Messungen konstant gehalten und betrug $\mu = 0,01$ (Ausnahme: Messungen über pH 12). - Die Reinigung des als Puffer verwendeten n-Butylamins erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Das Lösungsmittelgemisch setzte sich aus 64 Gewichtsprozent Methanol (Uvasol) und 36 Gewichtsprozent Wasser (bidest.)

zusammen.

Die Berechnungen der pK-Werte erfolgten auf dem Tischrechner CompuCorp 145 E. Die verwendeten Programme sind in der Computerprogrammkartei des Instituts für Farbenchemie, Universität Basel, unter den Nummern 2, 8 und 9 eingeordnet. Als Fehler wurde die doppelte Standardabweichung 2σ angegeben [98]. Die Dichteänderungen sind berücksichtigt worden.

Die Glocken- und Protonierungskurven sind auf einem HEWLETT-PACKARD 9866 A Printer kombiniert mit dem HEWLETT-PACKARD Calculator Plotter 9862 A berechnet und aufgezeichnet worden. Die verwendeten Programme sind auf der TDK-Cassette Nr. I gespeichert; für die S-Kurven in File 1 und 3, für die Glockenkurven in File 2.

In den folgenden Tabellen 9-20 sind die einzelnen Messwerte bei den verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle 9 : pK-Werte von 3,6-Bis(dimethylamino)-9-(2'-hydroxy-2-biphenyl)-10-methyl-acridinium-perchlorat $5BH^+$ ($X = NCH_3$)
Konzentration: $1,4 \cdot 10^{-5}M$
Puffersystem: n-Butylamin/Salzsäure, Kalilauge

$T(^{\circ}C)$	$pK_3'^*$	pK_3^*	pK_T^*	K_T^*
13,0	$11,54 \pm 0,08$	$11,59 \pm 0,08$	- 0,90	7,9
22,8	$11,23 \pm 0,05$	$11,28 \pm 0,05$	- 0,85	7,2
30,0	$11,05 \pm 0,05$	$11,11 \pm 0,05$	- 0,82	6,7
38,0	$10,83 \pm 0,05$	$10,89 \pm 0,05$	- 0,79	6,2

Tabelle 10 : pK -Werte von 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro-
[6H-dibenzo[bd]pyran-6,9'-xanthen] 5 (X = O)
Konzentration: $8,0 \cdot 10^{-6}$ M
Puffersystem: Bernsteinsäure/Kalilauge

T(°C)	$pK_Z^* - pK_T^*$
13,8	$7,59 \pm 0,03$
20,0	$7,40 \pm 0,03$
25,0	$7,28 \pm 0,03$
34,0	$7,11 \pm 0,03$
43,0	$6,93 \pm 0,03$

Tabelle 11 : pK -Werte von 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro-
[6H-dibenzo[bd]pyran-6,9'-thioxanthen] 5 (X = S)
Konzentration: $8,0 \cdot 10^{-6}$ M
Puffersystem: Bernsteinsäure/Kalilauge

T(°C)	$pK_Z^* - pK_T^*$
14,0	$7,82 \pm 0,02$
20,0	$7,63 \pm 0,02$
25,0	$7,54 \pm 0,02$
34,0	$7,32 \pm 0,02$
42,5	$7,16 \pm 0,04$

Tabelle 12 : pK-Werte von 3',6'-Bis(dimethylamino)-spiro
[2H-naphtho[1,8-bc]furan-2,9'-xanthen] 15
Konzentration: $8,9 \cdot 10^{-6}$ M
Puffersystem: n-Butylamin/Salzsäure

T(°C)	$pK_{Z'}^*$	pK_Z^*	pK_T^*	K_T^*
11,0	$10,43 \pm 0,12$	$10,94 \pm 0,12$	0,296	0,55
20,0	$10,18 \pm 0,06$	$10,75 \pm 0,06$	0,444	0,36
25,0	$9,97 \pm 0,08$	$10,58 \pm 0,08$	0,488	0,32
32,0	$9,70 \pm 0,04$	$10,38 \pm 0,04$	0,582	0,26
40,0	$9,48 \pm 0,07$	$10,23 \pm 0,07$	0,666	0,22
47,0	$9,27 \pm 0,06$	$10,09 \pm 0,06$	0,754	0,17

Tabelle 13 : pK-Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xan-
thyllo]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfosäure-
dinatriumsalz 16
Konzentration: $9,1 \cdot 10^{-6}$ M
Puffersystem: Borax/Borsäure , Borax/Kalilauge

T(°C)	$pK_{Z'}^*$	pK_Z^*	pK_T^*	K_T^*
11,5	$9,33 \pm 0,02$	$9,68 \pm 0,02$	0,102	0,79
20,0	$9,18 \pm 0,02$	$9,59 \pm 0,02$	0,201	0,63
25,0	$9,11 \pm 0,02$	$9,54 \pm 0,02$	0,236	0,58
33,5	$8,93 \pm 0,03$	$9,41 \pm 0,03$	0,300	0,50
40,6	$8,84 \pm 0,04$	$9,35 \pm 0,04$	0,354	0,44

Tabelle 14 : pK-Werte von 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan 11

Konzentration: $4,07 \cdot 10^{-5}$ M

Puffersystem: Dichloressigsäure/Kalilauge
Chloressigsäure/Kalilauge

T(°C)	pK ₁ *	pK ₂ *	pK ₃ * - pK _T *
11,5	2,66 ± 0,07	3,57 ± 0,07	2,98 ± 0,07
20,0	2,51 ± 0,05	3,50 ± 0,05	2,97 ± 0,05
25,0	2,46 ± 0,05	3,47 ± 0,05	2,91 ± 0,05
32,0	2,39 ± 0,07	3,41 ± 0,07	2,88 ± 0,07
40,5	2,26 ± 0,06	3,40 ± 0,06	2,86 ± 0,06
47,0	2,16 ± 0,08	3,32 ± 0,08	2,79 ± 0,08

Tabelle 15 : pK-Werte von 2,2-Bis(p-dimethylaminophenyl)-2H-naphtho[1,8-bc]furan-6,8-disulfosäure-dinatrium-salz 12

Konzentration: $4,07 \cdot 10^{-4}$ M

Puffersystem: Dichloressigsäure/Kalilauge
Chloressigsäure/Kalilauge

T(°C)	pK ₁ *	pK ₂ *	pK ₃ * - pK _T *
15,0	2,52 ± 0,05	4,35 ± 0,05	2,30 ± 0,05
25,0	2,48 ± 0,05	4,22 ± 0,05	2,30 ± 0,05
35,0	2,44 ± 0,06	4,10 ± 0,06	2,28 ± 0,06
43,5	2,39 ± 0,06	3,97 ± 0,06	2,27 ± 0,06

Tabelle 16 : pK-Werte von 1-Naphthol

Konzentration: $1,1 \cdot 10^{-4}$ M

Puffersystem: n-Butylamin/Salzsäure

T(°C)	pK*
15,0	10,93 ± 0,09
25,0	10,77 ± 0,05
35,0	10,63 ± 0,06

Tabelle 17 : pK-Werte von 2-Hydroxybiphenyl
 Konzentration: $1,7 \cdot 10^{-4}$ M
 Puffersystem: n-Butylamin/Salzsäure

T(°C)	pK*
15,0	$11,86 \pm 0,08$
25,0	$11,71 \pm 0,05$
35,0	$11,56 \pm 0,06$

2.2.3. Bestimmung der pK-Werte in Wasser

Tabelle 18 : pK-Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthyl]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäuredinatriumsalz 16
 Konzentration: $1,07 \cdot 10^{-6}$ M
 Puffersystem: Kaliumdihydrogenphosphat/Natriumhydrogenphosphat

T(°C)	$pK_3' = pK_3$
11,5	$7,05 \pm 0,04$
20,0	$7,07 \pm 0,03$
25,0	$7,02 \pm 0,04$
33,5	$7,05 \pm 0,03$
40,5	$7,07 \pm 0,03$

2.2.4. Bestimmung der Dissoziations- und Tautomerie-Konstanten in Wasser

Tabelle 19 : $K_{\text{Diss.}}$ -Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16
 Konzentration: 10^{-4} - 10^{-6} M
 Puffersystem: Chloressigsäure/Kalilauge

T(°C)	$K_{\text{Diss.}}$ [mol/l]
18,5	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$
25,0	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
34,0	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$
43,0	$(8,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
56,0	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 20 : $K_{\text{Diss.}}$ - und K_{T} -Werte von 8-[3,6-Bis(dimethylamino)-9-xanthylio]-1-oxido-naphthalin-2,4-disulfonsäure-dinatriumsalz 16
 Konzentration: $2 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ M
 Puffersystem: Borsäure/Kaliumchlorid/Natronlauge

T(°C)	$K_{\text{Diss.}}$ [mol/l]	K_{T}
15,0	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	67
25,0	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	46
35,0	$(9,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	32
50,0	$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	20
75,0	$(1,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	10

3. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. MARKWALD, Z. physikal. Chem. 30, 140 (1899)
- [2] Y. HIRSHBERG, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 231, 903 (1950)
- [3] J.H. DAY, Chem. Reviews 63, 65 (1963)
- [4] H. MEYER, Mh. Chem. 30, 165 (1909)
- [5] R. DICKINSON, J. chem. Soc. 14 (1927)
- [6] W. DILTHEY, R. WIZINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1856 (1926)
- [7] A. LOEWENBEIN, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 1377 (1926)
- [8] Y. HIRSHBERG, J. Amer. chem. Soc. 78, 2304 (1956)
- [9] E. FISCHER, Fortschr. chem. Forsch. 7, 605 (1967)
- [10] O. CHAUDE, P. RUMPF, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 697 (1953)
- [11] Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. chem. Soc. 2184 (1953)
- [12] U. KRUEGER, Diplomarbeit Universität Marburg (1969)
- [13] U. KRUEGER, Dissertation Universität Basel (1971)
- [14] H. BALLI, Privatmitteilung
- [15] K.H. HAUSSER, L. BIRKHOFER, Naturwiss. 42, 97 (1955), 43, 14 (1956)
- [16] A. SCHOENBERG, E. SINGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 94, 248 (1961)
- [17] K. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 669, 95 (1963)
- [18] E. LIPPERT, Spektrochim. Acta 10, 858 (1959)
- [19] O. CHAUDE, Cahiers Phys. 50, 17, 51, 6, 52, 3 (1954)
- [20] H.R. SCHWEIZER, Künstliche organische Farbstoffe, Springer Verlag, Berlin (1964)

- [21] R. SUREAU, Fr.P. 1.540.459, 11.8.1967
- [22] R. SUREAU, D.P. 1.795.093, 8.2.1973
- [23] R. SUREAU, Teintex, 8-9, 459 (1972)
- [24] SUMITOMO CHEM. CO., JA 91.919, 12.12.1968
- [25] H. GILMANN, R.G. JONES, J. Amer. chem. Soc. 62, 1243 (1940)
- [26] J. PAETZE, Dissertation Freie Universität Berlin (1961)
- [27] IUPAC, Nomenclature Organic Chemistry, Sect. A-B (1966), Sect. C (1965)
- [28] A.M. PATTERSON, Ring Index (1960)
- [29] M. SCALERA, US.P. 2.628.964, 17.2.1953
- [30] J.A. BIRCH, J. chem. Soc. C, 523 (1966)
- [31] H. GILMANN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2181 (1950)
- [32] A.G. GUMANINI, G.L. LECKER, J. org. Chemistry 35, 11 (1970)
- [33] W. BROSER, W. HARRER, Z. Naturf. 24b, 542 (1969)
- [34] B.M. GRAYBILL, D.A. SHIRLEY, J. org. Chemistry 31, 1221 (1966)
- [35] H.D. LOCKSLEY, J.G. MURRAY, J. chem. Soc. C, 392 (1970)
- [36] G.J. FEUTRILL, R.N. MIRRINGTON, Tetrahedron Letters 16, 1327 (1970)
- [37] A.K. DASGUPTA, Indian J. Chem. 10, 608 (1972)
- [38] G.B. KOLHATKAR, J. University Bombay 7, Pt. 3, 157 (1938)
- [39] H. MEERWEIN, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VI/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1965)
- [40] R.L. BURWELL, Chem. Reviews 54, 615 (1954)
- [41] R. UNGER, Merck Kontakte 1, 20 (1972)
- [42] A.D. BRITT, W.B. MONIZ, J. org. Chemistry 38, 1057 (1973)
- [43] W.N. JONES, Chem. Reviews 44, 291 (1944)
- [44] R.J. PACKER, D.C.C. SMITH, J. chem. Soc. C, 2194 (1967)
- [45] R.M. ACHESON, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, John Wiley, New York (1973)

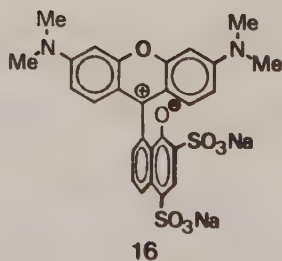
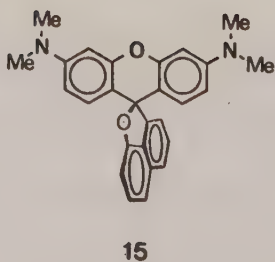
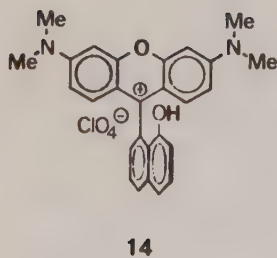
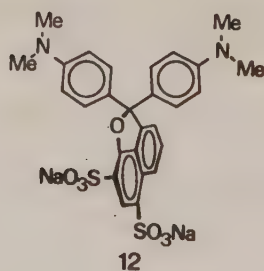
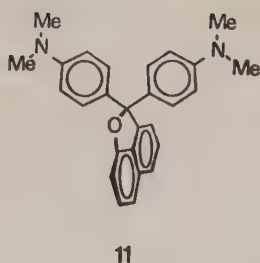
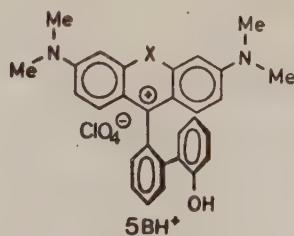
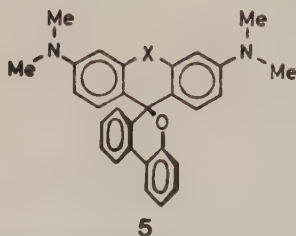
- [46] W. MUELLER, Liebigs Ann. Chem., 993 (1973)
- [47] A. ALBERT, C.L. BIRD, J. Soc. Dyers Col. 59, 74 (1943)
- [48] A. ALBERT, J. chem. Soc., 121, 484 (1941)
- [49] S. HUENIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 85, 1056 (1952)
- [50] S. GUNZENHAUSER, Privatmitteilung
- [51] O. DOEBNER, Liebigs Ann. Chem. 217, 259 (1883)
- [52] E. SCHWARZ, Dissertation Freie Universität Berlin (1968)
- [53] F. MUTH, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955)
- [54] N. WOROSHZOW, Grundlagen der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, Akademie-Verlag Berlin (1966)
- [55] W.E. TRUCE, A.M. MURPHY, Chem. Reviews 51, 48 (1951)
- [56] H. KROEPER, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VI/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1963)
- [57] N.A. EVANS, J. Soc. Dyers Col. 4, 174 (1970)
- [58] H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin (1965)
- [59] D.H. WILLIAMS, J. FLEMMING, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1968)
- [60] R. SILVERSTEIN, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley, New York (1967)
- [61] H. JAKOBI, H. KUHN, Z. Elektrochem. 66, 49 (1962)
- [62] H. KUHN, Chimia 4, 203 (1950)
- [63] E. MIETHKE, Diplomarbeit Technische Hochschule München (1954)
- [64] H. ITO, Y.J. I'HAYA, Int. J. Quantum Chemistry 2, 5 (1968)
- [65] M.A. MOSTOSLAVSKII, G.A. YUGAI, Russ. J. Phys. Chem. 42, 144 (1968)
- [66] H. SCHALLER, Dissertation Universität Würzburg (1972)
- [67] E.N. LEWIS, J. BIGELEISEN, J. Amer. chem. Soc. 65, 2102 (1943)

- [68] G.D. STUCKY, J. Amer. chem. Soc. 94, 7333 (1972)
- [69] G. HALLAS, J. chem. Soc. Perkin Trans II, 2281 (1972)
- [70] S. LUEBKE, Dissertation Freie Universität Berlin (1964)
- [71] B. HELLRUNG, Privatmitteilung
- [72] A. ALBERT, E.P. SERJEANT, The Determination of Ionization Constants, Chapman and Hall Ltd., London (1971)
- [73] J.C. BRAND, R.J. DAVIDSON, J. chem. Soc., 352 (1953)
- [74] W.T. GRUBB, G.B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. 72, 419 (1950)
- [75] G.E. GIBSON, Phys. Rev. 44, 189 (1953)
- [76] S.E. SCHEPPARD, Rev. mod. Physics 14, 303 (1943)
- [77] P.S. ALBRIGHT, L.J. GOSTING, J. Amer. chem. Soc. 68, 1061 (1946)
- [78] F. FEICHTMAYR, J. SCHLAG, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 95 (1964)
- [79] R.G. BATES, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 29, 1 (1971)
- [80] C.L. DE LIGNY, M. ALFENAAR, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 86, 183 (1967)
- [81] H. HART, Chem. Reviews 74, 1 (1974)
- [82] R.G. BATES, Determination of pH, 2nd Ed., J. Wiley, New York (1973)
- [83] E.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 85, 647 (1966)
- [84] F. KIEFFER, P. RUMPF, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 360, 700 (1954)
- [85] Z. VOZNAKOVA, F. STRAFELDA, Collect. czech. chem. Commun. 36, 2993 (1971)
- [86] E.J. KING, Acid-Base Equilibria, Pergamon Press, Oxford (1965)
- [87] A.L. BACARELLA, J. org. Chemistry 20, 747 (1955)

- [88] E. RABINOWITCH, C. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 63, 69 (1941)
- [89] G. KORTUEM, Z. physikal. Chem. 33, 1 ; 34, 255 (1936)
- [90] T. FOERSTER, E. KOENIG, Z. Elektrochem. 61, 344 (1957)
- [91] J.E. SELWYN, J.I. STEINFELD, J. phys. Chem. 76, 762 (1972)
- [92] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1963)
- [93] W.J. GELSEMA, C.L. DE LIGNY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84 1129 (1965)
- [94] C.L. DE LIGNY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 1725 (1961)
- [95] D.D. PERRIN, Dissoziation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions, Butterworths, London (1965)
- [96] H. ZOLLINGER, W. BUECHLER, C. WITTWER, Helv. 36, 1711 (1953)
- [97] D.D. PERRIN, Austral J. Chem. 16, 572 (1963)
- [98] C. SACHS, Statistische Auswertungsmethoden, Springer Verlag, Berlin (1969)

4.

FORMELÜBERSICHT DER SPEKTROSKOPISCH UNTERSUCHTEN
VERBINDUNGEN



LEBENS LAUF

Am 16. Juli 1945 wurde ich, Albert Egger, als Sohn des Joseph und der Denise Egger-Bron in Lausanne geboren.

1947 zogen meine Eltern nach Olten, wo ich von 1952 - 1958 die Primarschule besuchte. - Nach Absolvierung der Bezirksschule Olten von 1958 - 1962 besuchte ich zweieinhalb Jahre die Realabteilung der Kantonsschule Aarau und erwarb dort im Herbst 1964 das Maturitätszeugnis Typ C.

Im Herbst 1965 immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich. Mit Beginn des Sommersemesters 1966 setzte ich das Chemiestudium in Basel fort, das ich im Mai 1970 mit dem Diplomexamen abschloss.

Seit Herbst 1970 arbeite ich an einer Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Balli am Institut für Farbenchemie der Universität Basel.

1971 heiratete ich Christine Zehnder aus Basel und übernahm gleichzeitig eine Assistentenstelle am Institut für Farbenchemie.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Herren Professoren und Dozenten:

In Zürich: A. Dreiding, F. Laves, W. Ludwig, V. Meyer,
H.R. Oswald, B. van der Waerden

In Basel: H. Balli, W. Becker, M. Brenner, R. Conzelmann,
H. Erlenmeyer†, S. Fallab, C.A. Grob, E. Heilbronner,
P. Huber†, Th. Kaden, H. Kuhn, P. Läger, E. Miescher, C. Pascual, P. Schiess, H.G. Seiler, H. Sigel,
Ch. Tamm, V. Trommsdorff, M. Thürkauf, E. Wenk,
R. Wizinger†, P. Zürcher

